ROBERTO DA ROCHA LIMA

**POLIMERIZAÇÃO POR PLASMA DE ÉTER E ÉSTERES
ORGÂNICOS: CARACTERIZAÇÃO E POSSÍVEIS USOS
EM MICROELETRÔNICA**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
Título de Mestre em Engenharia.

**São Paulo
2004**

ROBERTO DA ROCHA LIMA

Tecnólogo em Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos – FATEC SP - 1996

**POLIMERIZAÇÃO POR PLASMA DE ÉTER E
ÉSTERES ORGÂNICOS: CARACTERIZAÇÃO E
POSSÍVEIS USOS EM MICROELETRÔNICA**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
Título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração:
Microeletrônica

Orientadora:
Prof^ª. Dr^a
Maria Lúcia Pereira da Silva

**São Paulo
2004**

Lima, Roberto da Rocha

Polimerização por Plasma de Éter e Ésteres orgânicos: Caracterização e possíveis usos em Microeletrônica. São Paulo, 2004.

120 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1. Polimerização 2. Plasma 3. Compostos orgânicos 4. Pré-concentradores

I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Eletrônica.

Dedico esse trabalho à minha família
e em especial a memória de uma pessoa
que eu realmente me espelho, por ter
sido um grande amigo, trabalhador e
por fim um excelente pai.

Germino da Rocha Lima 1926-1984

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Profa. Dra. Maria Lúcia Pereira da Silva pela orientação deste trabalho, como também pela amizade, confiança, incentivo, paciência e principalmente por ter me dado a oportunidade de realizar esse trabalho.

Gostaria de agradecer à Rita Tereza dos Santos, do Lab. de Química do IFUSP, Neide Mitsue Fujiya, do LACE/IQUSP, pelos conselhos técnicos, acompanhamentos, discussões e pelas ajudas das mais diversas formas.

À Alexandre Marques Camponucci, do LSI/EPUSP pelas medidas de MEV, Henrique Estanislau Maldonado Peres, do LME/EPUSP pelas medidas de espectrometria de massas.

Aos colegas do grupo de tecnologias limpas (Alexsander, Antonio, Janaina, Rodrigo, Léo, Lílían, entre outros), pela amizade, apoio, companheirismo, discussões e por estarmos sempre trabalhando junto como um grupo que realmente quer vencer.

Ao Laboratório de Sistemas Integráveis da EPUSP, pelo uso do perfilômetro e ao Laboratório de Microeletrônica pelo uso do equipamento de infravermelho.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da EPUSP, através da Profa. Dra. Nicole Raymonde Demarquette, pela permissão de uso do equipamento de PECVD e do goniômetro.

Ao Laboratório de Automação e Instrumentação Analítica do IQUSP, através do Dr. Dosil Pereira de Jesus, pela ajuda no uso do equipamento de microbalança de quartzo.

Ao Laboratório de Acelerador Linear do IFUSP, através do Prof. Dr. Marco Nogueira Martins, pela infra-estrutura fornecida.

Às Oficinas Mecânicas do IFUSP, principalmente os senhores Marcos Santos de Souza e Wilson Aparecido de Lima, pela usinagem de partes e peças.

Aos colegas Anselmo Rodrigues, José Sevidanes da Matta, Edson Ozono, Juliana de Oliveira Alves, Luciano Rugério, Militão, Cláudio Hiroyuki Furukawa, Marcelo Lucena e a todos que diretamente ou indiretamente colaboraram na execução desse trabalho e que involuntariamente foram omitidos.

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo verificar a possibilidade de obtenção de filmes finos pela polimerização por plasma de éter etílico, acetato de metila e de etila, e testes dos referidos filmes quanto à possibilidade de adsorção de compostos orgânicos polares, pois filmes adsorventes podem ser usados na construção de sensores e pré-concentradores.

Utilizou-se para a polimerização por plasma os reagentes puros, mistura de éter etílico com oxigênio ou acetona ou os acetatos de metila e etila. Em todos os casos obtiveram-se filmes sobre substrato de silício e estes filmes apresentaram pouco ou nenhum descolamento por cerca de um ano.

Os filmes foram caracterizados por perfilometria, para determinar a taxa de deposição, por espectroscopia de infravermelho, para avaliar as espécies polares e medida de ângulo de contato com uma gota de 4 μL de água destilada e soluções aquosas de 2-propanol ou acetona, para comprovar o caráter hidrofílico e organofílico, respectivamente.

Os filmes a base de éter etílico apresentaram taxas de deposição entre 80 e 300 $\text{\AA}/\text{min}$, além de alta intensidade relativa da banda de OH, medida por espectroscopia de infravermelho. Os ângulos de contato ficaram próximos a 75° , mostrando uma superfície hidrofílica. Adição de oxigênio ao plasma favoreceu a oxidação da molécula, conseqüente formação de CO e aumento da medida de ângulo de contato. Acetona, por sua vez, além de favorecer a produção de CO aumenta a formação de particulados e a medida de ângulo de contato. Deposição em câmara fechada favorece o aumento da taxa de deposição e formação de OH, além de pequena diminuição da medida de ângulo de contato. Adições dos acetatos de metila e/ou etila torna o sistema complexo e de difícil controle.

Para os ésteres obteve-se janela de processo estreita, onde para acetato de metila observaram-se taxas de deposição maiores e medidas de ângulo de contato menores, entre 160 e 510 $\text{\AA}/\text{min}$, e 54° a 68° , respectivamente, o que prova que a superfície é hidrofílica. A espectroscopia de infravermelho mostrou bandas semelhantes às bandas

encontradas para éter etílico. Deposição em câmara fechada aumentou a taxa de deposição e favoreceu a diminuição das medidas de ângulo de contato.

No plasma de acetato de etila observaram-se taxas de deposição alta e ângulos de contato intermediários entre filmes a base de éter etílico e acetato de metila, entre 350 e 1200 Å/min, e 61° a 72°, respectivamente. A superfície é hidrofílica e a espectroscopia de infravermelho mostrou bandas semelhantes às bandas encontradas para éter etílico, porém a banda CO apresenta alta intensidade relativa.

A deposição em câmara fechada aumentou a taxa de deposição e a intensidade relativa de CO, obtendo-se ângulos de contato menores se comparados aos da deposição em fluxo contínuo. A medida de ângulo de contato para soluções aquosas de 2-propanol e acetona mostrou que os filmes são organofílicos e que apresentam maior afinidade por 2-propanol. A deposição sobre estrutura padrão em alumínio mostrou boa conformidade de degrau para todos os filmes. Medidas em microbalança de quartzo mostraram que os filmes adsorvem compostos orgânicos polares.

Deposição dos filmes de éter e ésteres sobre filme a base de hexametildissilazana mostrou a formação de um filme contínuo, mas que rapidamente apresenta estresse, apesar de não ocorrer descolamento.

A deposição sobre placas planas de acrílico mostrou um filme aderente tanto para éter etílico quanto para os ésteres. Estes filmes se apresentam hidrofílicos e organofílicos. Microcanais usinados em acrílico demonstraram a possibilidade do uso do filme na produção de estruturas pré-concentradoras.

ABSTRACT

The aim of this work is to characterize thin films obtained by plasma polymerization of ethyl ether, ethyl or methyl acetate. The films were tested for adsorption of polar organic compounds in order to evaluate their use for sensors or preconcentrators manufacturing.

It was tried plasma polymerization of pure reactants and mixtures of ethyl ether with oxygen, acetone, methyl or ethyl acetate. For all reactants and mixtures films were obtained on silicon and peeling did not occur during one year of observation.

Measurements of profilometer, infrared spectroscopy, contact angle for drop of water, 2-propanol and acetone aqueous solutions were used to determine deposition rate, polar species and hydrophilic or organophilic character, respectively.

For ethyl ether the films show a deposition rate between 80 and 300 Å/min and high OH relative intensity. Water contact angles were approximately 75° for all films, therefore the surfaces are hydrophilic. Oxygen addition to the plasma favors ethyl ether oxidation, increase in CO relative intensity and water contact angle. Acetone addition favors rise not only in CO relative intensity and water contact angle but also in particle formation. Deposition on closed chamber mode favors the increase of deposition rate and OH formation but the diminish on water contact angle. Mixture with methyl or ethyl acetate turns the system complex and difficult to control.

The acetates process window acetates were narrow but presented higher deposition rates, from 160 Å/min to 510 Å/min, and lower water contact angles, from 54° to 68°. Infrared spectroscopy shows the same species found for ethyl ether deposition. Deposition on closed chamber mode increases deposition rate and decreases the water contact angle.

Ethyl acetate plasmas show high deposition rate but low water contact angle values when compared to methyl acetate. The deposition rates and water contact angles lie between 350 and 1200 Å/min and 61° and 72°, respectively. Infrared spectroscopy shows the same species found on ethyl ether deposition but co presents high relative intensity.

Deposition on closed chamber mode not only rises the deposition rate and CO relative intensity but also lowers the water contact angle. Contact angle measurements for 2-propanol and acetone aqueous solution show the surface is organophilic and show bigger affinity for 2-propanol aqueous solution. Deposition on aluminum lines deposited on silicon shows conformal deposition for all films. Quartz crystal measurements show the films adsorb polar organic compounds.

Plasma deposited ethyl ether, methyl or ethyl acetate films on plasma deposited hexametyldisilazane substrates showed a continuous film that easily stress, although peeling was not observed.

Deposition on poly(methyl methacrylate) showed good adhesion for all films. These films are also hydrophilic and organophilic. Micromachined microchannels showed the possibility of adsorption and preconcentrators development.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS.....	VII
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS.....	XII

INTRODUÇÃO.....	1
Referência.....	3
1 INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	4
1.1 Plasma.....	4
1.1.1 Tipos de Plasma.....	7
1.1.2 Deposição Química a Vapor Enriquecida por Plasma (PECVD).....	8
1.2 Polimerização por plasma.....	11
1.2.1 Polimerização por plasma de compostos orgânicos.....	12
1.2.2 Polimerização por plasma de compostos orgânicos oxigenados.....	13
1.2.2.1 Escolha dos reagentes.....	14
1.3 O uso de hexametildissilazana (HMDS).....	17
1.4 Caracterização de filmes finos.....	18
1.4.1 Perfilometria.....	18
1.4.2 Ângulo de contato.....	18
1.4.3 Espectroscopia de infravermelho.....	19

1.4.4 Microbalança de quartzo.....	21
1.4.5 Espectrometria de massas.....	22
1.5 Referências.....	22
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
2.1 Materiais.....	24
2.1.1 Substratos.....	24
2.1.2 Reagentes.....	26
2.2 Métodos.....	27
2.2.1 O equipamento de plasma utilizado.....	27
2.2.1.1 Procedimento experimental.....	30
2.2.1.2 Parâmetros do processo.....	31
2.2.2 Técnicas de caracterização.....	32
2.2.2.1 Perfilometria.....	32
2.2.2.2 Espectroscopia de infravermelho.....	33
2.2.2.3 Medidas de ângulo de contato.....	34
2.2.2.4 Medidas em microbalança de quartzo.....	34
2.2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	37
2.2.2.6 Microscopia óptica.....	37
2.2.2.7 Espectrometria de massas.....	37
2.2.2.8 Método de envelhecimento.....	37
2.3 Metodologia.....	38
2.4 Referências.....	40

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO: OBTENÇÃO DE FILMES

FINOS.....	41
3.1 Reagente: Éter etílico.....	42
3.1.1 Janela de processo.....	42
3.1.2 Taxa de deposição.....	42
3.1.3 Espectroscopia de infravermelho.....	43
3.1.4 Medidas de ângulo de contato.....	46
3.1.5 Outras propriedades.....	47
3.1.5.1. Envelhecimento.....	47
3.1.5.2 Deposição sobre filme a base de hexametildissilazana (HMDS).....	48
3.1.6 Deposição em câmara fechada.....	49
3.1.6.1 Caracterização do filme.....	49
3.1.6.2 Outras propriedades.....	53
3.1.6.2.1 Envelhecimento.....	53
3.1.6.2.2 Deposição sobre filme a base de hexametildissilazana (HMDS)	53
3.1.6.3 Conclusão parcial.....	54
3.1.7 Adição de reagentes ao plasma.....	54
3.1.7.1 Adição de oxigênio.....	55
3.1.7.1.1 Taxa de deposição.....	55
3.1.7.1.2 Medidas de ângulo de contato.....	55
3.1.7.1.3 Espectroscopia de infravermelho.....	56
3.1.7.2 Adição de acetona.....	58

3.1.7.2.1 Taxa de deposição.....	58
3.1.7.2.2 Ângulo de contato.....	59
3.1.7.2.3 Espectroscopia de infravermelho.....	60
3.1.8 Conclusão parcial.....	61
3.2 Reagente: ésteres.....	61
3.2.1 Acetato de metila.....	62
3.2.1.1 Janela de processo.....	62
3.2.1.2 Taxa de deposição.....	62
3.2.1.3 Espectroscopia de infravermelho.....	63
3.2.1.4 Ângulo de contato.....	67
3.2.1.5 Deposição em câmara fechada.....	68
3.2.1.6 Deposição sobre filme a base de hexametildissilazana (HMDS).....	69
3.2.1.7 Conclusão parcial.....	69
3.2.2 Reagente: Acetato de etila.....	70
3.2.2.1 Janela de processo.....	70
3.2.2.2 Taxa de deposição.....	70
3.2.2.3 Espectroscopia de infravermelho.....	72
3.2.2.4 Medidas de ângulo de contato.....	73
3.2.2.5 Deposição em câmara fechada.....	75
3.2.2.5.1 Caracterização do filme.....	75
3.2.2.6 Deposição sobre filme a base de hexametildissilazana (HMDS).....	77
3.2.2.7 Conclusão parcial.....	79
3.3 Uso de misturas de ésteres e éter etílico.....	79

3.3.1 Plasma de acetato de metila e éter etílico.....	80
3.3.1.1 Taxa de deposição.....	80
3.3.1.2 Espectroscopia de infravermelho.....	81
3.3.1.3 Ângulo de contato.....	82
3.3.1.4. Conclusão parcial.....	82
3.3.2 Plasma de acetato de etila e éter etílico.....	83
3.3.2.1 Taxa de deposição.....	83
3.3.2.2 Espectroscopia de infravermelho.....	83
3.3.2.3 Ângulo de contato.....	85
3.3.2.4 Conclusão parcial.....	85
3.4 Reprodutibilidade.....	86
3.5 Deposição sobre placas de acrílico.....	88
3.6 Conclusões.....	89
3.7 Referências.....	89
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO: Aplicação dos filmes obtidos.....	90
4.1 Introdução.....	90
4.2 Medidas de ângulo de contato com soluções aquosas.....	91
4.3 Microbalança de quartzo.....	95
4.4 Estruturas interdigitadas.....	99
4.5 Estruturas Helicoidais.....	101
4.5.1 Condições de deposição e de fabricação das estruturas.....	101
4.5.1.1 Avaliação dimensional das estruturas	105

4.5.2 Testes de adsorção e/ou dessorção em microestruturas acrílicas.....	106
4.5.2.1 Testes de adsorção e/ou dessorção em microbalança de quartzo.....	107
4.5.2.1.1 Adsorção e dessorção de n-hexano.....	108
4.5.2.1.2 Adsorção e dessorção de 2-propanol.....	110
4.5.2.2 Medidas de espectrometria de massas.....	112
4.6 Conclusão.....	114
4.7 Referências.....	114
5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	116
ANEXO A.....	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Filme obtido pela polimerização por plasma de 2-propanol sobre um filme a base de HMDS. O filme a base de 2-propanol forma ilhas com dimensões micrométricas (esquerda) ou milimétrica (direita).....	17
Figura 1.2 - Ilustração de possíveis ângulos de contato (θ): caráter hidrofóbico (esquerda) com θ maior do que 90° ; caráter hidrofílico (direita) e θ menor que 90°	19
Figura 2.1 - Lâmina de silício com trilhas de Alumínio, onde a mais fina é de $1\mu\text{m}$ e a mais espessa é de $70\mu\text{m}$. Foto tirada por MEV – ampliada 5.500 vezes.....	25
Figura 2.2 - Desenho esquemático da estrutura de Alumínio, demonstrando altura, largura e espaçamento de linhas (unidades em μm).....	25
Figura 2.3 - Equipamento de plasma utilizado.....	28
Figura 2.4 - Esquema unifilar do equipamento de plasma utilizado.....	29
Figura 2.5 - Esquema do sistema de injeção de gases.....	30
Figura 2.6 - Desenho ilustrativo para medida de espessura.....	33
Figura 2.7 - Esquema do arranjo experimental utilizado para medidas com cristais piezelétricos.....	34

Figura 2.8 - Cella onde é colocado o cristal piezelétrico de quartzo para caracterização dos filmes depositados.....	35
Figura 2.9 - Arranjo usado para caracterização de estruturas acrílicas.....	36
Figura 2.10 - Fluxograma da metodologia desenvolvida.....	38
Figura 2.11 - Fluxograma de aplicação dos filmes obtidos sobre outros substratos.....	39
Figura 3.1 - Ilustração de deposição em dupla camada.....	41
Figura 3.2 - Taxa de deposição do filme de éter etílico. a) em função da pressão; b) em função da potência.....	43
Figura 3.3 - Espectro típico obtido por espectroscopia de infravermelho para o filme obtido a 200 W e 1,5 Torr.....	45
Figura 3.4 - Mecanismo de deposição para éter etílico. A) Alta potência e baixa pressão, i.e., alta densidade de energia; B) Baixa potência e alta pressão, i.e., baixa densidade de energia.....	45
Figura 3.5 - Variação da intensidade relativa de C=O em função do ângulo de contato com uma gota de 4 μ L de água deionizada.....	47
Figura 3.6 - Imagem de filme a base de éter etílico depositado sobre filme a base de HMDS, tirada por microscopia óptica a) Ampliada 200 vezes b) Ampliada 1.000 vezes.....	48

Figura 3.7 - Espectro típico obtido por espectroscopia de infravermelho para deposição utilizando éter etílico, 100 W e 1,0 Torr.....	51
Figura 3.8 - Intensidade relativa de C=O em função do ângulo de contato.....	52
Figura 3.9 - Imagem de filme de éter etílico depositado em sistema de câmara fechada em substrato a base de HMDS, tirada por microscopia óptica, ampliada 200 vezes.....	53
Figura 3.10 - Aumento do ângulo de contato com uma gota de 4 µL de água deionizada em função da intensidade relativa de C=O, encontrada no filme.....	57
Figura 3.11 - Espectros típicos obtidos para filme a base de éter etílico e diferentes concentrações de oxigênio: a) 10%, b) 50% e c) 90% de oxigênio.....	58
Figura 3.12 - Espectros típicos para filmes obtidos a partir de éter etílico e diferentes concentrações de acetona: a) 10% e B) 50%.....	60
Figura 3.13 - Espectro típico obtido por espectroscopia de infravermelho para o filme obtido usando acetato de metila, 150 W e 1,0 Torr.....	64
Figura 3.14 - Sistemas conjugados aldeídos/ cetonas.....	65
Figura 3.15 - Esquema para reação de substituição nucleofílica.....	66
Figura 3.16 - Imagens ampliadas de filmes de acetato de metila depositados em substratos a base de HMDS, retiradas por microscopia óptica. A) Ampliada 500 vezes B) Ampliada 1000 vezes.....	69

Figura 3.17 - Taxa de deposição do filme a base de acetato de etila. A) em função da pressão; B) em função da potência.....	71
Figura 3.18 - Intensidade relativa de CO em função de: A) pressão; e B) potência.....	72
Figura 3.19 - Ângulo de contato em função da intensidade relativa de C=O.....	74
Figura 3.20 - Imagens ampliada 500 vezes por microscópio óptico de filme a base de acetato de etila depositado em substrato a base de HMDS..	77
Figura 3.21 - Espectros típicos obtidos em diferentes concentrações de acetato de metila: A) 100 W e 1,25Torr a 10% e B) 200 W e 1,0 Torr a 50%.....	81
Figura 3.22 - Espectros típicos obtidos em diferentes concentrações de acetato de etila: A) 100 W e 1,25Torr a 10% e B) 200 W e 1,0 Torr a 50%.....	84
Figura 4.1 - Variação de frequência em função da adição de compostos orgânicos polares na cela de medida para o cristal sem filme depositado.....	96
Figura 4.2 - Variação da frequência do cristal de quartzo em função do tempo para o filme a base de éter etílico quando exposto em diferentes compostos.....	96
Figura 4.3 - Variação da frequência do cristal de quartzo em função do tempo para o filme a base de acetato de metila quando exposto em diferentes compostos.....	97

Figura 4.4 - Variação da frequência do cristal de quartzo em função do tempo para o filme a base de acetato de etila quando exposto em diferentes compostos.....	97
Figura 4.5 - Fotografia por MEV da estrutura após a deposição do filme a base de éter etílico depositado em câmara fechada (100 W e 0,6 Torr)....	99
Figura 4.6 - Fotografia por MEV da estrutura após a deposição do filme a base de acetato de metila depositado em câmara fechada (100 W e 0,6 Torr).....	99
Figura 4.7 - Fotografia por MEV da estrutura após a deposição do filme a base de acetato de etila depositado em câmara fechada (100 W e 0,6 Torr).....	100
Figura 4.8 - Fotografia por MEV da estrutura após a deposição a partir da mistura de 50% éter etílico e acetato de metila (200 W e 1,0 Torr)	100
Figura 4.9 - Fotografia por MEV da estrutura após a deposição a partir da mistura de 50% éter etílico e acetato de etila (100 W e 1,25 Torr)...	100
Figura 4.10 - Estruturas acrílicas utilizadas em deposições no reator de PECVD com fonte de alimentação de 40 KHz.	103
Figura 4.11 - Corte em detalhe do tubo com furos laterais de ϕ 0,7 mm e rebaixo de ϕ 1,0 mm.....	103
Figura 4.12 - A) Barra roscada e B) detalhe de construção dos microcanais.....	104

Figura 4.13 - Esquema tridimensional da estrutura e junção entre barra roscada, tubo de acrílico e tubos de aço inoxidável.....	105
Figura 4.14 - Espectro típico para caracterização das estruturas acrílicas das medidas feitas em microbalança de quartzo.....	107
Figura 4.15 - Espectro típico obtido para as estruturas, com filme depositado a base de acetato de etila, testadas com hexano carregado por N ₂	108
Figura 4.16 - Espectro típico obtido para as estruturas, com filme depositado de acetato de etila, testadas com 2-propanol carregado por N ₂	110
Figura A1 - Esquema do arranjo experimental para medidas de adsorção/dessorção feitas em microbalança de quartzo.....	119
Figura A2 - Espectro típico para caracterização das estruturas acrílicas das medidas feitas em microbalança de quartzo.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Utilizações de plasmas na indústria e na.....	07
Tabela 1.2 - Parâmetros importantes para o processamento de plasma.....	08
Tabela 1.3 - Energias associadas à descarga luminosa (eV)	10
Tabela 1.4 - Energia de ligação de algumas espécies.....	10
Tabela 1.5 - Sumário das possibilidades de reagentes para deposição.....	16
Tabela 1.6 - Espécies encontradas por FTIR, em filmes orgânicos.....	21
Tabela 3.1 - Principais espécies e intensidades relativas encontradas por FTIR, para os filmes depositados.....	44
Tabela 3.2 - Medidas de ângulo de contato para os filmes depositados.....	46
Tabela 3.3 - Taxa de deposição em função das condições de deposição.....	50
Tabela 3.4 - Ângulos de contato obtidos com uma gota de 4 μ L de água deionizada e as principais espécies determinadas por FTIR.....	51
Tabela 3.5 - Taxa de deposição em função das condições de deposição.....	55
Tabela 3.6 - Ângulo de contato com uma gota de 4 μ L de água deionizada para diferentes concentrações de oxigênio utilizadas na deposição.....	56

Tabela 3.7 - Intensidade relativa das principais espécies oxigenadas encontradas para as diferentes concentrações de oxigênio.....	57
Tabela 3.8 - Taxa de deposição em função das condições de deposições.....	59
Tabela 3.9 - Ângulos de contato com uma gota pendente de 4 μ L de água deionizada obtidos para as diferentes concentrações de acetona.....	59
Tabela 3.10 - Intensidade relativa das principais espécies oxigenadas para diferentes concentrações de acetona.....	60
Tabela 3.11 - Taxa de deposição para filmes da base de acetato de metila.....	63
Tabela 3.12 - Principais espécies e intensidades relativas encontradas por FTIR, para os filmes de acetato de metila depositados.....	64
Tabela 3.13 - Condições de deposição e ângulo de contato de uma gota de 4 μ L de água deionizada.....	67
Tabela 3.14 - Principais espécies e intensidades relativas encontradas por FTIR, para os filmes depositados a base de acetato de etila.....	72
Tabela 3.15 - Medidas de ângulo de contato com gotas de 4 μ L de água deionizada em função das condições de deposições.....	74
Tabela 3.16 - Taxa de deposição em função das condições de deposição para filmes a base de acetato de etila depositadas em câmara fechada.....	75

Tabela 3.17 - Principais espécies e intensidades relativas encontradas por FTIR, para os filmes depositados a base de acetato de etila em câmara fechada.....	76
Tabela 3.18 - Medidas de ângulo de contato com gotas de 4 μL de água deionizada em função das condições de deposições.....	76
Tabela 3.19 - Taxa de deposição em função das condições de deposição para filmes a base de acetato de etila depositadas em HMDS.....	78
Tabela 3.20 - Principais espécies e intensidades relativas encontradas por FTIR, para os filmes depositados a base de acetato de etila em HMDS.....	78
Tabela 3.21 - Propriedades encontradas para os filmes a base de éter etílico e acetato de etila e metila.....	79
Tabela 3.22 - Taxa de deposição para plasma de acetato de metila e éter etílico....	80
Tabela 3.23 - Intensidade relativa das principais espécies oxigenadas encontradas para as diferentes concentrações de acetato de metila.....	81
Tabela 3.24 - Ângulos de contato com uma gota de 4 μL de água deionizada, para as diferentes concentrações de acetato de metila.....	82
Tabela 3.25 - Taxa de deposição para plasma de acetato de etila e éter etílico.....	83
Tabela 3.26 - Intensidade relativa das principais espécies oxigenadas encontradas para as diferentes concentrações de acetato de etila.....	84

Tabela 3.27 - Ângulos de contato para as diferentes concentrações de acetato de etila.....	85
Tabela 3.28 - Possíveis fontes de erro na obtenção de filmes finos pela deposição por plasma.....	86
Tabela 3.29 - Valores máximos e mínimos para medidas de reprodutibilidade para inverno e verão.....	88
Tabela 3.30 - Comparação entre os ângulos de contato de filmes depositados em substrato de silício e acrílico.....	89
Tabela 4.1 - Filmes avaliados e as condições de deposição.....	92
Tabela 4.2 - Condições de deposição e valores obtidos para as medidas de ângulo de contato utilizando uma gota de 4 μ L de soluções aquosas de 2-propanol e acetona.....	93
Tabela 4.3 - Média dos ângulos de contato em soluções aquosas, nos três tipos de substratos depositados.....	94
Tabela 4.4 - Condições de deposição sobre cristais piezelétricos de quartzo.....	95
Tabela 4.5 - Relação de vazão e máximo adsorvido para os filme a base de éter etílico e acetato de metila ou etila.....	98
Tabela 4.6 - Condições de deposição para os filmes utilizados nos microcanais e a espessura.....	102
Tabela 4.7 - Dimensões das estruturas.....	106

Tabela 4.8 - Valores mais importantes obtidos para cada um dos intervalos descritos na Figura 4.14, testadas com hexano carregado por N ₂	109
Tabela 4.9 - Valores mais importantes obtidos para cada um dos intervalos descritos na Figura 4.14, testadas com 2-propanol carregado por N ₂	111
Tabela 4.10 - Tempo de retenção medido por espectrometria de massas para cada um dos contaminantes.....	112
Tabela 4.11 - Variação da intensidade observada por espectrometria de massas para os contaminantes inseridos nas estruturas.....	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2-propanol -	Álcool isopropílico
α -	Grau de ionização
λ -	Comprimento de onda em μm
λ -	Livre caminho médio
λ_D -	Comprimento de Debye
μm -	Micrometros, ou seja, 10^{-6} metros
μTAS -	Sistema total de micro análise - <i>miniaturized Total Analysis System</i>
σ -	Seção de choques
$\bar{\nu}$ -	Número de ondas em cm^{-1}
CVD -	Deposição química a vapor – Chemical Vapour Deposition
ECR -	Ressonância ciclotrônica de elétrons – Electron Cyclotron Ressonance
FTIR -	Espectroscopia de infravermelho - <i>Fourier Transform InfraRed</i>
HMDS -	Hexametildissilazana
MEV -	Microscópio Eletrônico de Varredura
MW -	Microonda – <i>Micro wave</i>
PECVD -	Deposição química a vapor enriquecida por plasma – <i>Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition</i>
RF -	Rádio frequência

INTRODUÇÃO

A Microeletrônica, por várias décadas, dedicou-se ao desenvolvimento de filmes cada vez mais finos, capazes de depositar-se conformemente ao substrato e com boas propriedades elétricas, via de regra bons isolantes.

Por outro lado, filmes finos são costumeiramente utilizados também em outras áreas de produção, tais como óptica, para modificação superficial, etc. Nesse caso almeja-se, essencialmente, que a superfície mude sua reatividade, para mais ou para menos, em relação ao meio ambiente. Essa mudança da reatividade pode permitir tanto a fabricação de catalisadores quanto a compatibilização entre superfícies ou a proteção à oxidação. Assim, novos materiais estão continuamente aparecendo e muitos deles devem ser utilizados, em futuro próximo, pela Microeletrônica.

Para a Microeletrônica, por sua vez, muito embora seja possível construir estruturas muito pequenas em silício, o próximo passo tecnológico importante será garantir o baixo custo destas estruturas, obviamente aliado a um alto volume de produção e neste contexto polímeros orgânicos tornam-se atraentes. Atualmente alguns sensores como, por exemplo, para testes de DNA [^{1.i}] são produzidos em substrato orgânico.

Portanto, os sensores, que podem ser considerados como bons exemplos de equipamentos verdes, pois possuem dimensões bem reduzidas, consomem menos insumos para sua produção e apresentam, geralmente, menores dificuldades para o descarte, podem se beneficiar do desenvolvimento destes novos materiais.

Pré-concentradores, muito embora não sejam um sensor e sim uma parte integrante de um sistema de microanálise ($\mu\text{TAS}^{\text{1.ii}}$), podem ser outro tipo de dispositivo a se beneficiar destes novos materiais, especialmente se filmes adsorventes e/ou membranas seletivas puderem ser desenvolvidas. Neste contexto o uso de materiais orgânicos poliméricos também é desejável, devido ao baixo custo destes. Deve-se salientar que a pré-concentração de substâncias para posterior análise, apesar da importância, pois permite o uso de detectores de baixo custo, tem sido pouco desenvolvida até o momento. Do mesmo modo o desenvolvimento de filmes com

capacidade de adsorção apresenta pouca evidência. Portanto, o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de filmes adsorventes que possam ser usados no desenvolvimento de sensores e/ou pré-concentradores.

Apesar da pouca referência ao uso de compostos orgânicos oxigenados e de cadeia curta para a polimerização por plasma, estes podem ser de grande valia. Recentemente foi possível obter uma membrana seletiva pela polimerização por plasma de composto orgânico, 2-propanol [^{1.iii}]. Essa membrana é útil na separação de compostos orgânicos da água, ou seja, pode ser usada em pré-concentradores e/ou sensores. Esses filmes podem ser produzidos em forma de gotas de dimensões variadas, desde microscópicas até vários milímetros. Portanto, essas gotas, denominadas ilhas, possuem grande área superficial.

Muito embora não tenha sido encontrada referência ao uso de éteres ou ésteres de cadeia carbônica curta para a polimerização por plasma, estes devem apresentar algumas vantagens em relação a 2-propanol. A vantagem do uso destes reagentes é que o átomo de oxigênio encontra-se no meio da cadeia carbônica (heteroátomo¹) o que deve favorecer a sua manutenção na estrutura do filme, quando da polimerização por plasma. Filmes orgânicos polares têm maior probabilidade de adsorção/permeação de compostos orgânicos polares presentes em meio líquido ou gasoso.

Pelo exposto acima, definiu-se como objetivo específico deste trabalho o estudo da deposição por plasma de éteres e/ou ésteres de cadeia carbônica curta, na tentativa de se obter filmes finos adsorventes para possível aplicação no desenvolvimento de estruturas microscópicas e/ou detectores.

Este trabalho está assim apresentado: o Capítulo 1 é uma breve introdução teórica sobre plasmas e polimerização por plasmas de compostos orgânicos além de alguns métodos de análise utilizados para caracterização de filmes finos; o Capítulo 2 descreve os materiais e métodos usados nesse trabalho enquanto o Capítulo 3 apresenta os filmes obtidos e o Capítulo 4 as prováveis utilizações para tais filmes; por fim, o Capítulo 5 apresenta as conclusões finais.

¹ Qualquer átomo, que não seja de carbono, e se encontre no meio da cadeia polimérica.

REFERÊNCIAS

-
- ^{I.i} LEE, G.B., CHEN, S.H., HUANG, G.R., SUNG, W.C., LIN, Y.H., Microfabricated plastic chips by hot embossing methods and their applications for DNA separation and detection, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 75 (1-2), (2001) 142.
- ^{I.ii} LICHTENBERG, J., DE ROOIJ, N.F., VERPOORTE, E., Sample pretreatment on microfabricated devices, *Talanta* 56 (2002) 233–266
- ^{I.iii} NASCIMENTO, A. P., SILVA, M. L. P., GALEAZZO, E., DEMARQUETTE, N. R., Use of plasma polymerized highly polar organic compound films for sensor development, *Sensors & Actuators*, B91 370-377 (2003).

1 INTRODUÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão fornecidos os conceitos importantes para a compreensão do trabalho realizado.

1.1 Plasmas

São descritos como o quarto estado da matéria e, embora imperceptíveis, são abundantes na formação do universo. O plasma é considerado como um gás quase neutro, formado por partículas carregadas (íons e elétrons) e neutras (radicais, átomos e moléculas), que apresenta um comportamento coletivo e interage através de forças eletromagnéticas entre elétrons livres e átomos ou moléculas ionizadas. Essas interações são de longo alcance e o diferem de sólidos, líquidos e gases [1.i].

O plasma, quando usado em aplicações tecnológicas, normalmente é obtido em reatores à baixa pressão e depende principalmente da pressão no interior do reator, potência aplicada e vazão dos reagentes.

A pressão influencia no livre caminho médio (λ) e no tempo de residência das partículas. Livre caminho médio significa a maior distância que uma partícula pode percorrer sem que ocorra qualquer tipo de interação com outra partícula do meio ou com as paredes do sistema e é dado pela equação (1.1) [1.ii].

$$\lambda = 1 / \sigma . n \quad (1.1)$$

Onde:

$$\sigma = \pi . r^2 \quad (1.2)$$

$\sigma \rightarrow$ seção de choques

$r \rightarrow$ é o raio da esfera rígida que compõe o gás

$n \rightarrow$ densidade de partículas

O livre caminho médio também depende das características dos gases e da pressão (p), e pode ser definido pela equação (1.3):

$$\lambda = \text{constante para cada gás/ pressão} \quad (1.3)$$

O tempo de residência é o tempo médio que uma partícula se mantém no reator. Quanto maior a pressão menor o livre caminho médio, o que aumenta o tempo de residência das partículas (moléculas do reagente, íons, etc.) e, portanto, maior a probabilidade de colisão dos elétrons com as partículas no plasma, ocasionando uma diminuição da energia média dos elétrons.

Aumentando-se a potência gera-se um aumento da energia média dos elétrons e, por fim, quanto maior for a vazão dos reagentes menor será o tempo de residência das partículas.

Os plasmas utilizados para a polimerização são considerados de baixa ionização ($<10^{-4}$), onde o grau de ionização (α) é o parâmetro que define a densidade de partículas carregadas e é dado pela equação (1.4):

$$\alpha = n_i / n \quad (1.4)$$

Onde:

$n_i \rightarrow$ número de partículas ionizadas;

$n \rightarrow$ número de partículas neutras.

O movimento dos elétrons no campo elétrico é o que gera a distribuição de energia no plasma, pois a maior parte da ionização é gerada por colisões elétrons/moléculas (átomos).

Algumas definições podem ser dadas para descrever a distribuição de energia dos elétrons em um plasma:

- a) O campo elétrico no plasma é suficientemente baixo para não gerar colisões inelásticas, mas é grande o bastante para que a temperatura de elétrons seja muito maior que a temperatura dos íons.
- b) O campo elétrico tem uma frequência menor que a frequência das colisões no interior do plasma.
- c) A frequência das colisões independe da energia dos elétrons.

A geometria do reator define ou influi em muitos parâmetros do plasma, dentre eles o comprimento de Debye (λ_D), que pode ser definido como sendo a menor distância na qual as características do plasma são as mesmas, pois, apesar da neutralidade do plasma, este é composto de partículas carregadas e essas partículas interagem com o campo elétrico do plasma.

Genericamente, para o comprimento de Debye (λ_D) em cm [1.iii] tem-se a equação (1.5):

$$\lambda_D = 743 (T/n)^{1/2} \quad (1.5)$$

Onde T é a temperatura do plasma em elétrons volts (eV) e n é a densidade de partículas carregadas por cm^3 . Portanto, a capacidade de um gás ser ionizado é extremamente dependente da pressão e da força do campo elétrico.

As partículas carregadas afetam tanto o campo elétrico no interior do plasma como as partículas na superfície do reator, pois essas podem afetar a distribuição das linhas de campo de um modo muito mais significativo que uma única partícula, principalmente devido à possibilidade de desgaseificação.

O plasma pode ser obtido a partir de uma fonte de tensão DC, AC, de alta ou baixa frequência, ou mesmo descarga de microondas, de modo a induzir uma corrente através de um gás que está confinado entre dois eletrodos e geralmente num ambiente de baixa pressão.

Os plasmas com baixa taxa de ionização e obtidos em potências reduzidas são utilizados normalmente para a polimerização e são chamados de plasmas frios.

1.1.1 Tipos de Plasmas

Existem diversos modos de geração de plasma frio, mas empregam-se principalmente quatro técnicas, classificadas segundo a frequência do sinal eletromagnético aplicado:

- ♣ Plasma gerado por corrente contínua ou por fontes pulsadas com frequência menor que 100 Hz .
- ♣ Plasma gerado por áudio frequência, da ordem de 25 e 100 kHz .
- ♣ Plasma gerado por rádio frequência (RF), da ordem de MHz, com valor estipulado internacionalmente de 13,56 MHz para uso em Microeletrônica, para não haver interferência com a frequência das telecomunicações.
- ♣ Plasma gerado por microondas, da ordem de GHz, normalmente 2,45 GHz.

A Tabela 1.1 mostra as utilizações do plasma na indústria em geral e para a Microeletrônica em particular.

Tabela 1.1 Utilizações de plasmas na indústria e na Microeletrônica

Utilizações nas Indústrias	Utilizações em Processos de Microeletrônica
1. Nitretação de aços; 2. Cobertura de metais com camadas anticorrosão; 3. Cobertura de vidros com camadas anti-refletoras; 4. Corte de metais; 5. Endurecimento de ferramentas; 6. Tratamento de efluentes tóxicos (líquidos e gases); 7. Desenvolvimento de novos materiais.	1. Deposição de dielétricos; 2. Deposição de metais; 3. Corrosão de dielétricos; 4. Corrosão de metais; 5. Corrosão de polímeros; 6. Deposição de polímeros; 7. Modificação estrutural de polímeros; 8. Desenvolvimento de novos materiais.

Vários parâmetros devem ser considerados no processamento por plasma, como descrito na Tabela 1.2 [1.1]. A partir do controle do processo pode-se, por exemplo, obter filmes com propriedades físicas e químicas diversas.

Tabela 1.2 Parâmetros importantes para o processamento de plasma

Facilmente controláveis	Difícilmente controláveis	Indiretamente controláveis
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fluxo e composição dos gases; ▪ Pressão; ▪ Potência; ▪ Tempo; ▪ Temperatura; ▪ Posicionamento do substrato. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Material e configuração do reator; ▪ Frequência; ▪ Tensão e corrente; ▪ Geometria do reator. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Densidade de átomos, íons e elétrons; ▪ Energia de íons e elétrons; ▪ Potenciais no plasma.

1.1.2 Deposição Química a Vapor Enriquecida por Plasma (PECVD)

Os métodos de formação de filmes finos por um processo primordialmente químico e em fase gasosa ou vapor incluem a deposição química a vapor (CVD) e a oxidação térmica. Nesse trabalho utilizou o primeiro, CVD, que é a síntese de materiais pelo uso reações químicas próximas ou na superfície de um substrato, formando um produto sólido. A principal característica do CVD está na versatilidade de sintetizar compostos, mesmo os complexos, com relativa facilidade e geralmente em baixas temperaturas.

Princípios fundamentais de CVD envolvem reações químicas em fase gasosa, termodinâmica, mecanismo de transporte, fenômenos de crescimento de filmes e engenharia de reatores, ou seja, é uma área interdisciplinar.

Existem diferentes tipos de reatores incluindo reatores de acoplamento capacitivo e indutivo, de rádio frequência (RF), de microondas (MW), de modo duplo (MW/RF) e de ressonância ciclotrônica de elétrons (ECR). Todos esses podem ser usados para fornecer energia às reações na forma de plasma, mas a mais utilizada das configurações é a RF de placas paralelas.

A deposição por plasma, normalmente, é uma combinação de um processo de descarga luminosa (*Glow discharge*) e da deposição química a vapor em baixas

pressões. O processo mais usado para deposição de filmes finos é o PECVD, devido à baixa temperatura no substrato e às formas de energias obtidas, que são mais eficientes do que as produzidas por outras técnicas [1.iv].

Nesse trabalho de pesquisa foi usado um reator acoplado capacitivamente com uma fonte de tensão AC de 40 KHz e até 1500 W, formando uma descarga luminosa, de modo a induzir uma corrente através de um gás que esteja confinado entre dois eletrodos num ambiente de baixa pressão (foram usadas pressões entre 0,1 a 3,0 Torr). O potencial AC foi utilizado por facilitar o bombardeamento do substrato.

Descargas luminosas são produzidas por campos elétricos onde a energia é transferida para elétrons livres. Colisões inelásticas dos elétrons livres energéticos com as moléculas de gás produzem espécies muito ativas e geram radicais livres, íons e espécies em estado eletronicamente excitado (metaestáveis). Essas espécies podem reagir quimicamente a uma temperatura menor do que seria esperado se fosse utilizada apenas a ativação térmica da reação e, com isso, levar a uma polimerização com redução da energia térmica necessária para que ocorra a formação do filme [1.i, 1.iii, 1.v]. Assim, pode ser observado que a maior vantagem no uso de plasma para deposição é a possibilidade de obter reações que por outros modos não seriam possíveis [1.vi].

Uma característica importante das descargas luminosas é o estado de não-equilíbrio de todo o sistema, devido à grande diferença de massa entre elétrons e íons, pois os elétrons são mais rápidos se comparados aos íons quase estacionários e carrega a maior parte da corrente.

Geralmente a energia média dos elétrons é de 10 eV [1.vii], que corresponde a uma temperatura extremamente alta (e.g. 1 eV = 11.600 K). Tanto elétrons energéticos como íons, radicais livres e fótons podem possuir energias suficientes para romper as ligações das moléculas de monômeros orgânicos, na faixa de aproximadamente 1 a 10 eV, produzindo espécies muito reativas. Deve-se observar que mesmo a temperatura dos elétrons em torno de 5 eV já é suficiente para romper a maioria das ligações químicas, como pode ser visto nas Tabelas 1.3 e 1.4 [1.viii, 1.ix].

Tabela 1.3 Energias associadas à descarga luminosa (eV)

<i>Elétrons</i>	<i>0 - 20</i>
<i>Íons</i>	<i>0 - 2</i>
<i>Metaestáveis</i>	<i>0 - 20</i>
<i>Ultravioleta (Vácuo)</i>	<i>3 - 40</i>

Tabela 1.4 Energia de ligação de algumas espécies

Espécies	Energia de ligação (eV)
<i>H-H</i>	<i>4,52</i>
<i>H-C</i>	<i>3,51</i>
<i>H-Si</i>	<i>3,10</i>
<i>C-C</i>	<i>6,25</i>
<i>C-O</i>	<i>11,11</i>
<i>C-Si</i>	<i>4,51</i>
<i>O-O</i>	<i>8,20</i>
<i>Si-Si</i>	<i>3,30</i>
<i>H-CH</i>	<i>4,40</i>
<i>H-CH₂</i>	<i>4,82</i>
<i>H-CH₃</i>	<i>4,51</i>
<i>H-C₂H₅</i>	<i>4,25</i>
<i>H-OH</i>	<i>5,17</i>
<i>O=CO</i>	<i>5,51</i>
<i>CH₃O-OCH₃</i>	<i>1,56</i>

Normalmente o plasma utilizado na deposição química a vapor, especialmente a enriquecida por plasma, é fracamente ionizado, pois a densidade de partículas carregadas, que se encontra entre 10^8 cm^{-3} a 10^{13} cm^{-3} , é muito menor que a densidade de partículas neutras. No processo de deposição por PECVD podem acontecer dois tipos de reações químicas: heterogêneas e homogêneas.

Reações heterogêneas: a reação ocorre próximo da superfície do substrato. É desejável causando boa uniformidade e boa aderência.

Reações homogêneas: a reação ocorre longe da superfície do substrato (no meio gasoso).

As **reações homogêneas** são indesejáveis, pois: o filme gerado terá pouca aderência, baixa densidade, *clusters* e defeitos cristalinos. Além disso, tais reações também consomem reagentes e a taxa de deposição diminui.

A técnica CVD tornou-se uma técnica muito importante na indústria, por apresentar algumas características, tais como:

- ♣ Podem ser obtidas deposições de alta pureza;
- ♣ Economia e bom controle de processo são possíveis para muitos filmes finos;
- ♣ Uma grande variedade de composições químicas pode ser depositada.

Etapas que precedem à deposição de qualquer filme via CVD são:

- ♣ A composição de gases reagentes ou inertes atinge a câmara;
- ♣ Os reagentes gasosos seguem em direção à superfície do substrato onde irão reagir;
- ♣ Os reagentes gasosos são adsorvidos fisicamente na superfície do substrato;
- ♣ Os reagentes gasosos movem-se na superfície do substrato para sítios ativos;
- ♣ No sítio ativo, uma reação química, catalisada pelo sítio ativo, leva à formação do filme e subprodutos da reação.

1.2 Polimerização por plasma

A deposição por plasmas permite que sejam modificadas as características de superfície através da deposição de filmes poliméricos finos sem alterar as características internas do material, o que torna a técnica extremamente versátil.

Filmes finos poliméricos crescidos em plasma são importantes por três características:

- 1) Tendem a ser altamente densos (*crosslinked*);
- 2) Aderem em substrato com grande área e formas diversas;
- 3) Tanto a estrutura quanto a espessura são controláveis.

A deposição de filmes poliméricos por PECVD é um fenômeno bastante complexo envolvendo reações que ocorrem no corpo do plasma e na superfície do

substrato. Como em processos PECVD podem ocorrer reações químicas a uma temperatura menor do que seria esperada se fosse utilizada apenas a ativação térmica da reação, a polimerização por plasma é possível [1.iii, 1.x]. Assim, através dos choques que ocorrem no plasma, várias reações são encontradas, tais como [1.i, 1.iii, 1.viii]:

Onde:

A, B - espécies neutras; e^- - elétrons; A^* - espécies excitadas; A^+ , B^+ - íons positivos e A^- - íon negativo.

1.2.1 Polimerização por plasma de compostos orgânicos

A polimerização por plasma vem sendo intensivamente pesquisada desde 1960 [1.xi]. Os filmes formados têm estrutura molecular bastante complexa, podendo ser até semelhante ao seu polímero precursor. Esta polimerização pode utilizar, e utiliza, reagentes que não apresentam polimerização por outra via, como é o caso de compostos orgânicos.

Na polimerização por plasma de compostos orgânicos, estes normalmente são ionizados e formam um filme polimérico com ligações cruzadas (*crosslinked*) [1.xi, 1.xii]. O mecanismo de polimerização por plasma tem algumas similaridades com a polimerização de radicais livres, mas o processo fundamental é extremamente diferente.

A polimerização convencional é tipicamente conduzida em soluções ou em suspensão/emulsão consistindo de um dispersante em um líquido imiscível. Em alguns sistemas convencionais, como a polimerização térmica de polietileno, a polimerização é conduzida em alta pressão e em fase gasosa. A polimerização por plasma é realizada em

pressões muito baixas e em fase gasosa ou vapor e em temperaturas próximas à ambiente.

A concentração dos reagentes (monômeros) em polimerização convencional tende a ter ordens de magnitude acima das reações em plasma [1.v, 1.viii, 1.ix, 1.xi], além de ser requeridos dois ou mais pontos de reação no monômero e os grupos funcionais definem o polímero que será obtido. Em interações em plasma com um único monômero produzem-se espécies ativas por quebra de ligações químicas que podem polimerizar. Dessa forma, podem-se obter polímeros virtualmente a partir de qualquer composto orgânico.

1.2.2 Polimerização por plasma de compostos orgânicos oxigenados

Nas últimas décadas a deposição por plasma foi extensivamente estudada [1.xiii, 1.viii] para vários compostos orgânicos, desde simples hidrocarbonetos até compostos com vários heteroátomos.

Estes estudos permitiram o desenvolvimento de várias aplicações. Por exemplo, a etilenodiamina e o ácido acrílico foram utilizados para proteção ou modificação de superfície, respectivamente [1.xiv, 1.xv], o pirrol [1.xvi] para produção de dielétricos, etc.

Compostos oxigenados, como o 2,3-epóxi-1-propanol, foram usados para a mudança de propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas na fabricação de estruturas capilares para análise de proteína [1.xvii] e o 1-vinil-2-pirrolidinona [1.xviii] para mudança do caráter hidrofílico e hidrofóbico no desenvolvimento de microestruturas para estudos biológicos, etc.

Por outro lado, existem poucos trabalhos reportando o uso de compostos orgânicos simples, como álcoois ou éteres, na polimerização por plasma. Nascimento [1.vi] observou que a polimerização por plasma de 2-propanol foi estudada recentemente e apenas por dois autores. Estes estudos, por sua vez, não propunham nenhuma aplicação para os filmes formados. Contudo, Nascimento [1.xix] demonstrou que filmes obtidos pela polimerização por plasma deste reagente são polares e também foi possível obter uma membrana seletiva para compostos orgânicos e água.

Não se encontraram informações sobre o uso de éteres ou ésteres de cadeia curta para a polimerização por plasma; porém, pela similaridade destas moléculas com 2-propanol, pode-se esperar que a polimerização seja possível e leve à formação de filmes polares.

1.2.2.1 Escolha dos reagentes

Como exposto anteriormente há vantagens do uso de éteres (C-O-C) e/ou ésteres (C-O-C=O) para polimerização por plasma. Em ambas funções químicas encontra-se oxigênio como heteroátomo. Considerando-se que C-O apresenta alta energia de ligação (Tabela 1.4) a manutenção do oxigênio deve ser favorecida mesmo em condições de plasma. Por outro lado, se reações de óxido-redução ocorrerem no átomo de oxigênio pode-se obter espécies C-OH (redução), ou C=O (oxidação) para os éteres, o que também favorece a manutenção do átomo de oxigênio no filme. Deve-se lembrar que espécies C-O* não são comuns, mesmo em condições de plasma [1.vi].

Para a escolha dos éteres e ésteres a serem testados consideraram-se os seguintes critérios:

- ♣ Cadeia carbônica curta: torna-se necessário porque, devido à grande facilidade de polimerização das cadeias carbônicas, mesmo fora das condições de plasma, estas podem permanecer no filme, diminuindo o caráter hidrofílico deste.
- ♣ Propriedades físico-químicas:
 - ✂ A admissão do reagente na câmara de plasma depende, entre outras coisas, da pressão de vapor desse, que está estritamente ligada ao ponto de ebulição. Assim, compostos com ponto de ebulição acima de 100 °C foram evitados.
 - ✂ Nenhuma ou baixa toxicidade, ou seja, ambientalmente correto.
 - ✂ Fácil manuseio: compostos altamente higroscópicos, por exemplo, dificultam a manutenção das condições de deposição ou o

armazenamento do reagente. Do mesmo modo, reagentes bastante reativos dificultam não só o armazenamento, mas também a manipulação pelo operador, que necessita de equipamentos de segurança, como capela, o que encarece o processo.

♣ Custo.

A Tabela 1.5 sumaria as possibilidades de reagentes para deposição. Esta tabela foi confeccionada considerando-se como fornecedor a *Aldrich Chemical Co. Inc.* [1.xx].

Tabela 1.5 Sumário das possibilidades de reagentes para deposição

Nome do produto	Fórmula química	Ponto de ebulição (°C)	Toxidade	Densidade (g.cm ⁻³)	Variação do custo (%)
Formiato de metila		Não há para venda			
Acetato de metila		57,5	Irritante	0,932	2,16
Acetato de etila		76 – 77	Irritante	0,922	1
Propionato de etila		99	Irritante	0,891	2,42
Butanoato de metila		102-103	Irritante	0,898	1,82
Éter metílico		-24,8	-	-	0,17
Éter etílico		34,6	-	0,708	2,37
Metil – Propil – Éter		Não há para venda			
Metil – Etil – Éter		Não há para venda			
Metil – Vinil – Éter		5 – 6	-	-	0,58

1.3 O uso de hexametildissilazana (HMDS)

O HMDS é um reagente de fácil polimerização por plasma e bastante estudado por vários autores [1.xxi].

A composição química dos filmes de HMDS depositada por plasma é influenciada principalmente pela corrente e potência. O aumento tanto da potência quanto da temperatura proporciona uma remoção acentuada de componentes orgânicos e de hidrogênio dos filmes depositados por plasma, levando a um aumento no caráter inorgânico destes [1.xxi].

Se no filme for mantida alta concentração de radicais carbônicos, além de adsorvente [1.xxii] este filme também permitirá, se usado como substrato, a deposição de filmes a base de 2-propanol na forma de pequenas ilhas, como mostrado na Figura 1.1 [1.xxiii]. Estas ilhas variam de tamanho – desde micrômetros à milímetros – dependendo do tempo de deposição.

Figura 1.1 Filme obtido pela polimerização por plasma de 2-propanol sobre um filme a base de HMDS. O filme a base de 2-propanol forma ilhas com dimensões micrométricas (A) ou milimétrica (B)

1.4 Caracterização de filmes finos

Várias técnicas são utilizadas para caracterização de filmes finos, neste capítulo serão abordadas apenas as usadas neste trabalho.

Para determinar a espessura dos filmes utilizou-se a técnica de perfilometria. Para analisar as espécies polares presentes nos filmes usou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho (FTIR – *Fourier Transform InfraRed*). Para verificar o caráter hidrofílico e/ou organofílico foram feitas medidas de ângulo de contato com gotas com 4 μ L de água deionizada e/ou soluções aquosas de 2-propanol e acetona.

Análise em microscópio óptico foi realizada para verificar os prováveis descolamentos dos filmes. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) auxiliou na verificação da conformidade de deposição do filme sobre um degrau. Por fim, medida em microbalança de quartzo e por espectrometria de massas foram realizadas para determinar a adsorção de compostos polares e apolares nos filmes obtidos.

1.4.1 Perfilometria

A perfilometria é uma técnica baseada em uma medida mecânica, na qual uma agulha com ponta de diamante percorre uma linha sobre um degrau para obter a espessura deste [1.xxiv]. Para a obtenção desse degrau é necessário proteger parte da amostra durante a deposição.

1.4.2 Ângulo de contato

Quando a gota de um líquido é colocada sobre uma superfície, forças de atração entre sólido e líquido tendem a aumentar a área de contato e esta tendência é contrabalançada pela tensão superficial que tende a manter a área superficial mínima,

pelas forças de atração líquido-gás. O ângulo formado entre a interface esférica líquido-gás e a interface sólido-líquido é denominado ângulo de contato.

São várias as forças envolvidas nesse fenômeno, a tendência de um líquido a aderir sobre qualquer superfície sólida em que estiver em contato é devida à força de Van der Waals, uma superfície sólida possui energia de superfície da mesma maneira que a superfície líquida e o movimento espontâneo de um líquido, na ausência de forças externas, se dão apenas quando a energia livre total do sistema decresce devido ao movimento.

Para ângulos de contato com gotas de água próxima de zero a superfície pode ser denominada hidrofílica e para ângulos próximos e acima de 90° , hidrofóbica. A Figura 1.2 mostra superfícies hidrofílica e hidrofóbica expostas à gota de água e a respectiva medida de ângulo de contato.

Figura 1.2 Ilustração de possíveis ângulos de contato (θ): caráter hidrofóbico (esquerda) com θ maior do que 90° ; caráter hidrofílico (direita) e θ menor que 90°

1.4.3 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica de caracterização baseada na interação entre uma onda eletromagnética, com comprimento de onda no infravermelho, e a matéria. Quando esta onda interage com a matéria ela pode ser absorvida causando vibração das ligações químicas do material. Algumas partes das moléculas, conhecidas como grupos funcionais, tendem a absorver radiação de infravermelho no mesmo comprimento de onda, independente da estrutura restante da molécula na qual esta se encontra.

A radiação no infravermelho em número de onda menor do que aproximadamente 100 cm^{-1} , quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas. As linhas se sobrepõem dando origem às bandas de vibração-rotação, e as observáveis ocorrem particularmente entre 4.000 e 400 cm^{-1} . A frequência ou o número de onda de uma absorção depende das massas relativas e da geometria dos átomos além das constantes de força das ligações [^{1.xxv}, ^{1.xxvi}].

As posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas em número de ondas ($\bar{\nu}$), em cm^{-1} , que é o inverso do comprimento de onda (λ) em μm , como mostrado na equação (1.6):

$$\bar{\nu} = 10^4 / \lambda \quad (1.6)$$

Existe uma relação entre o número de onda em que a molécula absorve a radiação e o grupo funcional que apresenta. Essa relação permite identificar moléculas desconhecidas através da análise do espectro de infravermelho comparando-a com espectros padrões.

As principais informações obtidas em um espectro de infravermelho são as ligações polares existentes no filme. É possível fazer análises semiquantitativas através das relações entre as intensidades dos picos nos espectros.

A Tabela 1.6 mostra algumas bandas de absorção de luz no infravermelho das principais espécies orgânicas e oxigenadas.

Tabela 1.6 Espécies encontradas por FTIR, em filmes orgânicos [1.xxvi]

Grupo funcional	Banda de absorção (cm⁻¹)
C=O/ OH (álcoois)	3500 – 3400
Grupos eletronegativos (ácido clorídrico, ciclo-butanona)	1760
OC=O (Ésteres saturados)	1740
HC=O (Aldeídos)	1725
CC=OC (Cetonas)	1715
CH ₂	1500 – 1400
O – CH ₃	1450
C – CH ₃	1375
C-O (ésteres, fenóis, éter fenílico e vinil éter)	1300 – 1150
C-O (Ésteres saturados)	1125
C-O (Álcoois)	1200 – 1000
C-O (Álcoois primários)	1075 - 1000

1.4.4 Microbalança de quartzo

A microbalança de quartzo é composta de um oscilador que utiliza um cristal piezelétrico para estabilizar sua frequência de vibração, denominado piezo-oscilador [1.xxvii]. A frequência de vibração de um piezo-oscilador é aproximadamente igual à frequência de vibração natural do cristal de quartzo (≈ 5 MHz no presente caso). Com a adição de massa (deposição do filme e/ou adsorção) à superfície do cristal faz-se uma mudança na frequência de ressonância; dessa forma, pelas medidas das frequências anteriormente e após a exposição a um composto qualquer, podem-se determinar as propriedades de adsorção deste filme, através da diferença entre as frequências de oscilação do cristal [1.xxviii].

Essa técnica tem sensibilidade para detectar alterações de massa na ordem de nanogramas [1.xxix] em um cristal de quartzo com filme depositado em sua superfície.

1.4.5 Espectrometria de massas

A técnica de espectrometria de massas pode ser utilizada para determinação, identificação e análise quantitativa de reagentes e/ou misturas. No presente caso a técnica foi utilizada em um aparato especialmente desenhado para avaliar adsorção de compostos em microestruturas [^{1.xxx}].

1.5 REFERÊNCIAS

-
- ^{1.i} Vários autores, “Procesamiento de materiales por plasma”, Segundo curso latino-americano, Buenos Aires, 2-27 agosto 1999.
- ^{1.ii} Harris, Nigel S.; Modern Vacuum Practice; McGraw-Hill Book Company
- ^{1.iii} Vários autores, “Handbook of plasma processing technology”, Reprint Edition, Noyes publications/William Andrew Publishing, LLC, 1990.
- ^{1.iv} Kern, W., Schuegraf, K.K., “Handbook of thin films deposition – Process and technologies”, Krishma Seshan, ISBN: 0-815-51442-5.
- ^{1.v} Jobanputra, M. C., “Investigation of organic thin films for application in electro-optic devices”, thesis of Science, submitted to the Division of Research and Advanced studies of the University of the Cincinnati, 2001.
- ^{1.vi} NASCIMENTO, A. P., Produção de novos filmes para detecção de poluentes, Dissertação de mestrado, EPUSP, São Paulo (2002).
- ^{1.vii} Tan. I.H., Demarquette, N.R., Silva, M.L.P., Degasperi, F.T., Dallacqua, R., “Adhesion improvement of cellulose to polypropylene: a comparison of plasma treatment o PP and plasma deposition on cellulose”, ISPC-14 Symposium proceedings, 1907, 1999.
- ^{1.viii} McTaggart, F. K., “Plasma chemistry in electrical discharges”, Elsevier publishing company, New York, London, 1967
- ^{1.ix} H. V. Boenig, Plasma Polymerization. In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Ed., Vol 11, 248-261, Wiley-Interscience, New York, (1988)
- ^{1.x} Hamanaka, C. O., “Estudo de filmes orgânicos utilizados em detecção de poluentes”, Monografia de graduação, FATEC SP, 2003.
- ^{1.xi} H. Yasuda, M.O. Bumgarner, H.C. Marsh, and N. Morosoff, *Journal of PolymerScience: Polymer Chemistry Edition*, 14, (1976).
- ^{1.xii} I. H. Coopes and H.J Griesser, *Journal of Applied Polymer Science*, 37, (1989).
- ^{1.xiii} H. Yasuda, M.O. Bumgarner, H.C. Marsh, and N. Morosoff, *Journal of PolymerScience: Polymer Chemistry Edition*, 14, (1976).
- ^{1.xiv} Choukourov A, Biederman H, Kholodkov I, Slavinska D, Trchova M, Hollander A, “Properties of amine-containing coatings prepared by plasma polymerization”, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE 92 (2): 979-990 APR 15 2004
- ^{1.xv} Chen-Yang YW, Chen CW, Tseng SC, Wu YZ, Yang HC, Kau JY, “Acrylic acid plasma polymerization to modify the surface of expanded poly(tetrafluoroethylene)”, ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY226: 73-POLY Part 2 SEP 2003
- ^{1.xvi} Kumar DS, Yoshida Y, “Dielectric properties of plasma polymerized pyrrole thin film capacitors”, SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY 169: 600-603 JUN 2 2003

-
- ^{1.xvii} Loughran M, Tsai SW, Yokoyama K, Karube I, “Simultaneous iso-electric focusing of proteins in a micro-fabricated capillary coated with hydrophobic and hydrophilic plasma polymerized films”, *CURRENT APPLIED PHYSICS* 3 (6): 495-499 DEC 2003
- ^{1.xviii} Bouaidat S, Winther-Jensen B, Christensen SF, Jonsmann J, “Plasma-polymerized coatings for bio-MEMS applications”, *SENSORS AND ACTUATORS A-PHYSICAL* 110 (1-3): 390-394 FEB 1 2004
- ^{1.xix} Nascimento, A. P. F^o, Silva, M. L. P., Galeazzo, E., Demarquette, N. R. “Use of plasma polymerized highly polar organic compound films for sensor development”, *Sensors & Actuators*, B91 370-377 (2003)
- ^{1.xx} Catalog Handbook of Fine Chemicals, Aldrich Co. 2000
- ^{1.xxi} Nogueira, S., Polimerização por plasma de Hexametildissilazana, Dissertação de mestrado, EPUSP, 2000.
- ^{1.xxii} Silva, M. L. P., Tan, I. H., Galeazzo, E., “Use of plasma polymerized highly hydrophobic hexamethyldissilazane (HMDS) films for sensor development”, *Sensors & Actuators*, B91 362-369 (2003)
- ^{1.xxiii} Silva, M. L. P, et al, Desenvolvimento de tecnologias ambientalmente saudáveis, VII ENGEMA - Encontro Nacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente (2003)
- ^{1.xxiv} Manual Dektak 3030, “Installation, Operation and Maintenance” Surface profile measuring system, 1990.
- ^{1.xxv} Silverstein, R. M, Bassler, G C., Morrill, T. C, “Identificação espectrométrica de compostos orgânicos”, Rio de Janeiro : Guanabara Koogan, 1994.
- ^{1.xxvi} Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E., “Introduction to infrared and raman spectroscopy”, Academic Press, New York, London, 1975.
- ^{1.xxvii} Jesus, D.P., “Cristais piezelétricos de quartzo com eletrodos separados e superfície modificada como sensores em fase líquida”, Dissertação de mestrado, IQUSP, São Paulo, 1999.
- ^{1.xxviii} Chia-Jung Lu, Jeng-Shong Shih, “Detection of polar organic vapour with piezoelectric crystals coated with crown ether”, *Analytica Chimica Acta* 306, 1995
- ^{1.xxix} Maria I. Ivanchenko, Hiroo Kobayashi, Eduard E. Kulik, Natalia B. Dobrova, “Studies on polymer solutions, gels and grafted layer using the quartz microbalance technique, *Analytica Chimica Acta*, 1995.
- ^{1.xxx} Souza, S. G., “Estudo da viabilidade técnica da utilização de microcanais para concentração de produtos químicos”, Tese, EPUSP (2003)

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados as metodologias seguidas, os materiais e os equipamentos utilizados para deposição e caracterização dos filmes finos, bem como alguns métodos usados para definição de possíveis aplicações dos referidos filmes.

2.1 Materiais

2.1.1 Substratos

Todos os filmes caracterizados por espectroscopia de infravermelho ou perfilometria usaram como substrato lâmina de silício tipo p, <100>, 10 - 20 Ω .cm, 3” de diâmetro, obtidas da *Silicon Sense, Inc.*, NH, USA.

O poli(metil-metacrilato), PMMA, aqui denominado acrílico (Plasttotal – Plástico e Químicos Industriais Ltda), foi utilizado como adquirido ou nos seguintes formatos, após usinagem mecânica:

- ♠ Chapas quadradas de 30 mm por 5 mm de espessura;
- ♠ Rosca com diâmetro externo de aproximadamente 5 mm;
- ♠ Tubos com diâmetro interno de 5 mm e diâmetro externo de 10 mm, com 10 mm e 20 mm de comprimento, respectivamente

Esse substrato foi utilizado na forma plana para caracterização dos filmes depositados e nos outros formatos para fabricação de estruturas de teste (mais detalhes serão fornecidos no capítulo 4). Imediatamente antes de sua utilização, o acrílico foi limpo com detergente alcalino (*Extran®* – Merck Ltda.) e água deionizada.

O acrílico foi usado por oferecer algumas vantagens, tais como: provavelmente boas características de aderência dos filmes utilizados, facilidade de usar e baixo custo.

Para avaliação da conformidade de deposição do filme a uma topografia com boa razão de aspecto, usou-se substrato de silício com estruturas padrão de dez trilhas de alumínio, com larguras de linhas variando entre $1\mu\text{m}$ a $70\mu\text{m}$, conforme apresentado na Figura 2.1. Um esquema das trilhas utilizadas, demonstrando a altura das mesmas, encontra-se na Figura 2.2.

Figura 2.1 Lâmina de silício com trilhas de Alumínio, onde a mais fina é de $1\mu\text{m}$ e a mais espessa é de $70\mu\text{m}$. Foto tirada por MEV – ampliada 5.500 vezes

Figura 2.2 Desenho esquemático da estrutura de Alumínio, mostrando altura, largura e espaçamento de linhas (unidades em μm)

Cristais piezelétricos de quartzo utilizados em circuitos eletrônicos de telecomunicações, na frequência de oscilação de 5,0 MHz ^[2.1], foram usados para determinação da adsorção ou permeação de produtos orgânicos, em larga faixa de polaridade, nos filmes depositados e para caracterização de adsorção e/ou dessorção em estruturas acrílicas.

Filmes obtidos a partir da polimerização por plasma de hexametildissilazana (HMDS) sobre silício ou acrílico também foram utilizados como substratos e serão melhor descritos no capítulo 4.

2.1.2 Reagentes

Os reagentes líquidos utilizados para deposição por plasma foram:

- ♠ Acetato de etila, acetato de metila, éter etílico, para obtenção dos filmes finos objeto deste trabalho, e
- ♠ HMDS, usado para produzir um filme fino sobre silício ou acrílico.

2-propanol, acetona e o n-hexano foram utilizados para caracterização em micro-balança de quartzo. Os dois primeiros também foram usados em soluções aquosas para medidas de ângulo de contato.

Todos os reagentes são grau analítico e fabricados por: Cinética Química Ltda, Reagen – Quimibrás Indústria, Merk Ltda., Dinâmica Reagentes Analítico Ltda e Casa Americana.

Foram usados Oxigênio (para deposição) e Nitrogênio (como gás de arraste de líquidos para testes de adsorção) grau pesquisa, White Martins, e finalmente, água deionizada (para medidas de ângulo de contato e preparo de soluções).

2.2 Métodos

Neste item, serão apresentados os equipamentos utilizados para a deposição por plasma e para as caracterizações dos filmes formados, especificando-se, quando necessário, as adaptações efetuadas nos equipamentos.

2.2.1 O equipamento de plasma utilizado

O equipamento de Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma (PECVD) encontra-se no Departamento de Engenharia de Materiais/EPUSP e foi construído no Laboratório de Materiais Poliméricos (ver Figura 2.3).

O sistema consiste de uma fonte de alta potência e sistema de vácuo (10^{-3} Torr). A fonte é AC (40 kHz), de potência máxima de 1,5 kW e está acoplada capacitivamente à câmara de processo.

O reator consiste de uma câmara de vácuo de aproximadamente cinquenta litros que contém dois discos paralelos (eletrodos) de seis polegadas cada um, sendo o superior excitado pela fonte de potência e o eletrodo inferior (aterrado) é utilizado como porta amostra e orifício de bombeamento.

Uma bomba mecânica é usada para evacuar o sistema a aproximadamente 10 mTorr. A pressão na câmara de reação é medida por um medidor tipo Baratron. O fluxo de gases é regulado pela válvula de ângulo reto e ocorre por diferença de pressão entre os reagentes e a câmara de vácuo, quando o reagente é líquido e é admitido na câmara acima do eletrodo superior. Um esquema do sistema pode ser visto na Figura 2.4.

Figura 2.3 Equipamento de plasma utilizado

O sistema de injeção de gases está ilustrado na Figura 2.5, nessa pode-se ver o sistema de purga e limpeza com argônio e o conjunto de válvulas agulhas para a admissão de gases e vapores na câmara de processo. Para a utilização dos reagentes é necessária a retirada dos contaminantes através de refrigeração com nitrogênio líquido desses antes de se iniciar o processo de plasma e mantê-los em água a temperatura ambiente durante o processamento.

Figura 2.4 Esquema unifilar do equipamento de plasma utilizado

- ♣ A pressão de trabalho é de 0,1 Torr a 3,0 Torr;
- ♣ A potência utilizada manteve-se entre 50 W a 300 W. Nessa faixa é possível a polimerização dos compostos orgânicos utilizados e o filme aproxima-se da estrutura do monômero;
- ♣ A tensão média (rms) aplicada entre os eletrodos varia entre 100 V a 600 V;
- ♣ A densidade de corrente entre $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ a 30 mA.cm^{-2} . Assim, os íons que atingem o eletrodo são acelerados a energias típicas de 5 eV^1 . Como mencionado anteriormente (Tabela 1.4), a energia de 5 eV é suficiente para romper a maioria das ligações químicas nos reagentes usados.

¹ Informação particular oferecida por I. H. Tan, responsável pela construção do equipamento.

Figura 2.5 Esquema do sistema de injeção de gases

2.2.1.1 Procedimento experimental

O seguinte procedimento é utilizado para as deposições:

- ♣ Após polimento mecânico da câmara de vácuo, faz-se uma limpeza com o reagente a ser usado na deposição, para tentar minimizar e/ou evitar possíveis contaminações;
- ♣ Obtém-se plasma com o próprio reagente nas condições de 200 W/ 1,5 Torr por 5 min, mantendo-se todas as válvulas completamente abertas;
- ♣ Os filmes foram depositados em cima de lâminas de silício;
- ♣ Logo após a pressão da câmara de processo atingir a pressão de base, admite-se o reagente, por diferença de pressão através de uma válvula (*shut-off*), até

a obtenção da pressão desejada (pressão da janela de processo) controlada pela válvula de ângulo reto;

- ♠ Liga-se a fonte de potência por no máximo 10 minutos. Acima desse tempo há aquecimento excessivo (da ordem de 30 °C ou mais) dos eletrodos que, na configuração atual, não são refrigerados. Este aquecimento, também no substrato, pode modificar sensivelmente o filme orgânico que está sendo depositado.

2.2.1.2 Parâmetros do processo

Todos os parâmetros operacionais foram constantemente variados para todos os reagentes, exceção do tempo de deposição, que foi em torno de cinco minutos. Os parâmetros que podem ser variados são:

- ♠ PRESSÃO: baixas pressões fazem com que gases residuais interfiram significativamente nos processos de plasmas e altas pressões aumentam o número de colisões (redução do livre caminho médio) e favorecem reações em fase gasosa, portanto, favorecem a formação de particulados;
- ♠ POTÊNCIA: baixas potências implicam em poucas espécies ativas e baixas taxas de deposições e altas potências, no entanto, favorecem a formação das espécies ativas e reação em fase gasosa. Para deposições de compostos orgânicos, as altas potências ocasionam a perda de oxigênio nas espécies ativas [2...ii];
- ♠ TEMPERATURA: como o objetivo é depositar compostos orgânicos a melhor temperatura é a ambiente, pois altas temperaturas podem decompor os filmes. Como o porta amostra não é refrigerado, o tempo de deposição é curto, para não haver variação significativa da temperatura entre deposições (< 5 °C) [2...ii], aguarda-se após a deposição cerca de 10 minutos, para garantir que este se encontre à temperatura ambiente (25°C);

- ♠ TEMPO DE DEPOSIÇÃO: como mencionado, o tempo de deposição foi de aproximadamente cinco minutos. Tempos maiores podem resultar em aquecimento do substrato e tempos muito curtos (por exemplo: abaixo de 1 min), dificultam o controle da taxa de deposição.
- ♠ TAXA DO FLUXO DE GASES E/OU VAPORES: Geralmente, quando outros parâmetros encontram-se constantes (potência, pressão, etc.), a taxa de deposição aumenta com o aumento da taxa do fluxo de gases e/ou vapores. Há um limite máximo para o fluxo de gases e/ou vapores, após o que a deposição decresce porque o tempo de residência decresce e as espécies ativas não atingem a superfície do substrato, sendo rapidamente bombeadas para fora do sistema [^{2.iii}].

2.2.2 Técnicas de caracterização

As caracterizações foram feitas usando-se vários métodos e alguns equipamentos foram modificados em seu arranjo experimental.

2.2.2.1 Perfilometria

As medidas de espessura dos filmes depositados e um pré-estudo da topografia de uma estrutura com filme depositado foram feitos utilizando o perfilômetro (Dektak 3030 da *Veeco Instruments Inc., USA*), que se encontra no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI)/ EPUSP. Para que essa técnica fosse realizada as deposições foram feitas com a adição de um pequeno pedaço de lâmina de silício sobre o substrato (lados polidos unidos), impedindo que houvesse deposição sobre essa região. Para o estudo da topografia, uma região de 5 mm da estrutura, antes e depois da deposição do filme, foram medidos como visto na Figura 2.2.

Nessa técnica a lâmina é posicionada de modo que uma agulha percorra o degrau perpendicularmente ao desnível formado, como ilustrado na Figura 2.6. Em cada amostra foram feitas no mínimo quatro medidas, com uma varredura de 4 mm cada e em locais diferentes, com a finalidade de obter-se uma média dos valores medidos. Essa varredura tão larga foi necessária para reduzir o erro devido à região de borda do filme, onde a deposição é maior, devido à adsorção.

Figura 2.6 Desenho ilustrativo para medida de espessura

2.2.2.2 Espectroscopia de infravermelho

A análise das espécies polares presentes nos filmes foi feita com a espectroscopia de infravermelho, usando o equipamento FTS-40, *Bio-Rad Laboratories, Hercules, CA, USA*, que se encontra no Laboratório de Microeletrônica (LME)/ EPUSP. Para que esta técnica fosse realizada as deposições foram feitas com a adição de um pequeno pedaço de lâmina de silício sobre o substrato (lados polidos unidos), impedindo que houvesse deposição sobre essa região e sendo essa área usada para obtenção do espectro da lâmina virgem, ou seja, espectro de fundo (*back ground*), para ser comparada com o filme.

Obtiveram-se espectros em três pontos distintos para cada amostra, para verificar a homogeneidade da deposição. Para cada espectro foram calculadas as intensidades relativas das bandas de interesse.

2.2.2.3 Medidas de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato têm como objetivo verificar o caráter hidrofílico e organofílico dos filmes, como mencionado no Capítulo 1. As medidas foram realizadas usando-se gotas de 4 μL de água deionizada e soluções aquosas de 2-propanol e acetona, nas concentrações de 1:1, 1:50 e 1:100 vol., em temperatura ambiente (25°C), utilizando o goniômetro (*Rame Hart*), que se encontra no Departamento de Engenharia de Materiais/EPUSP.

Foi feita uma média de quatro medidas para cada filme testado, com o objetivo de diminuir o erro do operador.

2.2.2.4 Medidas em microbalança de quartzo

Análise de adsorção e/ou permeação dos filmes depositados e adsorção/dessorção de estruturas acrílicas, tanto em fase gasosa quanto líquida, podem ser feitos utilizando-se a técnica de microbalança de quartzo.

O arranjo experimental para caracterização dos filmes depositados é ilustrado na Figura 2.7 [2.iv, 2.iii].

Figura 2.7 Esquema do arranjo experimental utilizado para medidas com cristais piezelétricos

Nesse teste a cela de detecção utiliza um cristal piezelétrico onde se depositou o filme sob análise. Os gases ou líquidos, são introduzidos na cela, feita de teflon (Figura 2.8), através de tubos de polietileno. A vazão é controlada por meio de um medidor de fluxo (rotâmetro). A admissão de reagentes na forma gasosa, quando os reagentes a serem testados são líquidos, utiliza-se nitrogênio como gás de arraste, para levar os contaminantes até a cela de medição. A remoção dos contaminantes da cela é feita também com nitrogênio.

Figura 2.8 Cela onde é colocado o cristal piezelétrico de quartzo para caracterização dos filmes depositados

No cristal piezelétrico a frequência de vibração muda com a variação da massa, portanto, ocorre uma diferença na frequência de ressonância do cristal de quartzo com o filme depositado em sua superfície pela adsorção ou permeação de substâncias neste filme. Essa variação é detectada por uma interface com um computador que amplifica o sinal e converte em forma de gráfico de frequência por tempo.

As medidas foram realizadas utilizando como contaminantes, água deionizada, 2-propanol e acetona, por serem polares, e n-hexano, por ser apolar, o que permitiu medidas em larga faixa de polaridade.

Algumas modificações no arranjo foram tentadas, para diminuir o efeito de memória do sistema, devido à adsorção dos reagentes na superfície das tubulações e o novo arranjo foi utilizado para caracterizar as estruturas fabricadas em acrílico. O arranjo é mostrado na Figura 2.9.

Figura 2.9 Arranjo usado para caracterização de estruturas acrílicas

Nesse sistema utilizou-se na cela de detecção um cristal piezelétrico modificado pela deposição de um filme a base de HMDS. Como reagentes para as medidas foram usados n-hexano e 2-propanol.

2.2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

Para verificar a topografia e o perfil das estruturas com trilhas de alumínio, com ou sem filme depositado, foi utilizado o MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura, que se encontra no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI)/ EPUSP. Com ampliação de até 20.000 vezes, é possível observar se os filmes foram depositados com boa cobertura de degrau, bem como avaliar as espessuras destes filmes.

2.2.2.6 Microscopia óptica

Foram obtidas várias fotografias dos filmes com ampliações de até 1000 vezes, principalmente nos filmes que apresentaram algumas características mais importantes, tais como, descolamento, estresse, etc.

2.2.2.7 Espectrometria de massas

Para verificar a exatidão dos resultados obtidos com a microbalança de quartzo, algumas estruturas em acrílico foram testadas utilizando um sistema de espectrometria de massas.

O aparato possui uma inserção similar à da microbalança de quartzo, mas a detecção é feita por um sistema de espectrometria de massas (PPT – *Partial Pressure Transducer Quadrupole Residual Analyser*, MKS).

2.2.2.8 Método de envelhecimento

O método utilizado para envelhecimento foi o acondicionamento em ambiente fechado e à pressão e temperatura ambiente. Não foi usado nenhum método de aceleração para o envelhecimento das amostras porque, se ocorrer descolamento, normalmente este é devido à diferença de polaridade entre o filme e o substrato,

portanto, interessa verificar a influência do estresse, não da decomposição do filme, o que normalmente é verificado pelo uso de radiação ultravioleta.

2.3 METODOLOGIA

A metodologia utilizada nesse trabalho encontra-se esquematizada no fluxograma da Figura 2.10. As etapas seguidas foram:

Figura 2.10 Fluxograma da metodologia desenvolvida

- ♠ Inicialmente, o reagente, éter etílico ou ésteres, é depositado sobre silício para acerto da janela de processo.
 - ✂ O acerto da janela de processo considera a região em que pode se obter filmes com plasma estável e de forma reprodutível, etc.
- ♠ Os filmes obtidos sobre silício são caracterizados e aqueles que apresentam as propriedades desejadas, tais como:
 - ❖ (A) ângulo de contato baixo;
 - ❖ (B) boa taxa de deposição;
 - ❖ (C) alta intensidade de espécies oxigenadas,
 são analisados pela técnica de microbalança de quartzo (**Q.C.M**), para verificar as propriedades de adsorção.
- ♠ Se nenhum dos filmes obtidos apresentar as características desejadas, novos reagentes (denominados contaminantes, pois provavelmente estarão em menor quantidade) são adicionados ao plasma para modificar as propriedades do filme obtido.
- ♠ Quando os filmes com as propriedades desejadas são obtidos, estes são depositados em outros substratos para avaliação de suas possíveis aplicações.

A Figura 2.11 descreve o uso dos filmes obtidos sobre outros substratos, deste modo:

Figura 2.11 Fluxograma de aplicação dos filmes obtidos sobre outros substratos

- ♠ A deposição sobre cristais piezelétricos de quartzo faz-se necessária para a utilização da técnica de microbalança de quartzo.
- ♠ A deposição sobre um filme a base de HMDS foi tentada para verificar a possibilidade de formação de ilhas.
- ♠ O uso de alumínio, na forma de uma estrutura de trilhas, permite verificar se há conformidade do filme depositado e sua aderência em alumínio, duas características necessárias na fabricação de sensores.
- ♠ A deposição sobre acrílico considerou duas situações distintas:
 - ✂ A deposição sobre placas planas visa à caracterização do filme sobre outro substrato.
 - ✂ A obtenção do filme sobre uma rosca e um cilindro teve como objetivo a construção de microcanais em uma estrutura helicoidal, para testes como pré-concentração.

2.4 REFERÊNCIAS

^{2.i} Jesus, D. P., “Cristais piezelétricos de quartzo com eletrodos separados e superfície modificada como sensores em fase líquida”, Dissertação de mestrado, IQUSP, São Paulo, 1999.

^{2.ii} Silva, M.L.P., Tan, I.H., “Analysis of TEOS/O₂ plasmas: influence of electron energy in the deposition process”, International Symposium on Plasma Chemistry, Vol 5, 1069-1774, France, 2001.

ⁱⁱⁱ H. Biederman, *Vacuum*, 37, (1987), 367.

^{2.iv} Filho, A.P. Nascimento, Silva, M.L.P. da, Galeazzo, E., Demarquette, N.R., “Use of plasma polymerized highly polar organic compound films for sensor development”, *Sensors and Actuators* B 91 (2003) 370–377

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO: OBTENÇÃO DE FILMES FINOS

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos para deposições a base de éter etílico, acetato de etila e acetato de metila. Todas as etapas descritas estão de acordo com a metodologia apresentada no Capítulo 2 (item 2.3). É interessante ressaltar que as deposições foram feitas usando como substrato silício, acrílico e filmes a base de HMDS; ou seja, estudou-se uma gama de substratos bastante promissora para microestruturas, devido à utilização de substratos rígidos (silício e no presente caso acrílico) e/ou flexíveis (filme a base de HMDS), com grande variação na polaridade das superfícies escolhidas. Observe-se que também é possível verificar as diferenças nas deposições sobre substratos inorgânico, orgânico e a base de organosilanos, ou seja, silício, acrílico e filme a base de HMDS, respectivamente.

Todos os filmes de HMDS foram depositados em 100 W e 0,5 Torr durante 5 min e utilizados para o estudo da formação de ilhas pelo uso de dupla camada.

Estudo anterior sobre a formação de ilhas também [3.1] foi feito em filme a base de HMDS depositado sobre silício. A utilização do silício é necessária para permitir a análise da dupla camada por infravermelho, perfilometria, etc. No presente trabalho, depositaram-se os filmes orgânicos sobre o filme a base de HMDS de maneira a formar a dupla camada como sugerido na Figura 3.1.

Figura 3.1 Ilustração de deposição em dupla camada

O fluxo dos reagentes é em torno de 0,75 g/min na pressão de 1 Torr.

3.1 Reagente: Éter etílico

Nesse item apresentam-se todas as características obtidas com a deposição a partir de éter etílico, bem como a adição de contaminantes ao plasma deste éter e o uso de vários substratos. Quando não informado, o substrato utilizado foi silício.

3.1.1 Janela de processo

Entende-se como janela de processo:

- ♥ Os intervalos de pressão e potência onde se obtém plasma estável¹;
- ♥ A temperatura do eletrodo não varia significativamente², para tanto o tempo de deposição não superou 5 min.

Nestas condições, é possível obter plasma estável em pressões e potências entre 0,5 e 1,5 Torr e 50 a 400 W, respectivamente. Para pressões na ordem de 2,0 Torr a potência fica limitada em torno de 200 W, pois se inicia a formação de plasmóides.

3.1.2 Taxa de deposição

Observou-se que, em pressões próximas a 1,5 Torr, há geração de particulados mesmo para potências de 70 W. Do mesmo modo, potências acima de 200 W favorecem essa formação de particulados mesmo em 1,0 Torr. A Figura 3.2 apresenta a taxa de deposição em função da pressão e da potência. Os valores dispersos obtidos a 1,5 e 1,25 Torr para a taxa advêm da formação de particulados.

¹ Plasma estável é o conjunto de condições onde não se nota visualmente a presença de plasmóide e o plasma atinge todo eletrodo.

Fig 3.2: Taxa de deposição do filme de éter etílico. a) em função da pressão; b) em função da potência.

A taxa de deposição aumenta com a potência e pressão, isso é coerente, pois indica que o aumento das espécies ativas (pela potência) e do número de moléculas e/ou das colisões (pela pressão) facilitam a deposição.

A taxa de deposição apresenta um máximo em torno de 1,25 Torr. Em pressões mais altas há formação de particulados enquanto em pressões mais baixas há o bombardeamento, que diminui a taxa de deposição. Essa taxa aumenta mais lentamente em pressões de 1,0 Torr do que 1,25 Torr, devido à menor quantidade de moléculas enquanto a 1,5 Torr a formação de particulados é responsável pela redução da taxa.

3.1.3 Espectroscopia de infravermelho

Na Tabela 3.1, encontram-se as intensidades relativas das espécies polares presentes no filme, obtidas por FTIR. Foram encontradas principalmente espécies na região de 3500, 3000 e 2000 a 1300 cm^{-1} .

² A variação da temperatura para a condição de maior potência e menor pressão é aproximadamente 5 °C

Tabela 3.1 Principais espécies e intensidades relativas encontradas por FTIR, para os filmes depositados

Condições de deposição		Principais espécies e intensidades relativas (%)				
Potência (W)	Pressão (Torr)	CH _n	CH ₂	CH ₃	OH	C=O
70	1,0	100	11,3	13,9	6,4	14,3
70	1,5	100	*	*	*	*
100	1,0	100	33,7	6	1,5	10
100	1,25	100	7,2	4,4	--	36,4
100	1,5	100	8,5	3,5	1,7	15,6
150	1,0	100	6,2	2,5	2	8,5
150	1,25	100	8,2	4,6	--	29
150	1,5	100	8,5	4,4	--	21
200	0,5	100	*	*	*	*
200	1,0	100	11,4	4,1	7,9	9,7
200	1,25	100	9,1	5,1	--	43,5
200	1,5	100	8,7	4,5	7	12
200	1,5	100	10	4,5	1,4	15,7
250	1,5	100	13,2	5,2	4,8	20

1) “*” filme muito fino

2) “—” espécie não encontrado

A espécie de maior intensidade, CH_n, corresponde ao esqueleto do polímero orgânico, OH advém da água aprisionada no filme e C=O corresponde à oxidação do monômero. Não é possível verificar se há formação de espécie OH por redução do monômero devido à presença de água. Quanto maior a potência maior a oxidação, o que é coerente com o maior fornecimento de energia ao sistema. Para pressão, observa-se um máximo de intensidade relativa de C=O a 1,25 Torr, de modo semelhante ao que ocorre na taxa de deposição. Portanto, a deposição em fase gasosa e o bombardeamento dificultam a oxidação da molécula.

A intensidade relativa de água aprisionada no filme é maior para taxas de deposições maiores. Grandes intensidades relativas de água também foram notadas nas amostras que formaram particulados. A alta taxa de deposição deve estar evitando a dessorção de água e a deposição em fase gasosa pode facilitar a formação de água.

Espectro de FTIR típico é mostrado na Figura 3.3 e o provável mecanismo de reação de deposição pode ser visto na Figura 3.4. Portanto, o processo de polimerização ocorre principalmente pela oxidação de um dos carbonos da molécula.

Figura 3.3 – Espectro típico obtido por espectroscopia de infravermelho para o filme obtido a 200 W e 1,5 Torr

Figura 3.4 Mecanismo de deposição para éter etílico. A) Alta potência e baixa pressão, i.e., alta densidade de energia; B) Baixa potência e alta pressão, i.e., baixa densidade de energia

3.1.4 Medidas de ângulo de contato

Na Tabela 3.2, encontram-se as medidas de ângulo de contato com gotas de 4 μL de água deionizada em função das condições de deposições.

Tabela 3.2 Medidas de ângulo de contato para os filmes depositados

Condições de deposição		Ângulo de contato com água (°)
Potência (W)	Pressão (Torr)	
70	1	74
70	1,5	75
100	1	75
100	1,25	77
100	1,5	79
150	1	76
150	1,25	76
150	1,5	85
200	0,5	61
200	1	77
200	1,25	77
200	1,5	75
250	1,5	82

Como o ângulo é de aproximadamente 75°, nota-se que a superfície é hidrofílica. O ângulo mostrou-se constante para variação de potência, mas mostrou um mínimo em 1,25 Torr. Em pressões menores o bombardeamento pode ter aumentado a rugosidade da superfície e/ou removido espécies polares desta. Para pressões mais altas a provável deposição em fase gasosa deve ter contribuído para redução da intensidade relativa de C=O, como observado por espectroscopia de infravermelho.

A variação da intensidade relativa de C=O em função do ângulo de contato com uma gota de 4 μL de água deionizada é mostrada na Figura 3.5.

Figura 3.5 Variação da intensidade relativa de C=O em função do ângulo de contato com uma gota de 4 μ L de água deionizada

É possível notar que há uma grande dispersão a 1,5 Torr devido à formação de particulados enquanto 1,25 Torr e baixas potências favorecem a formação de C=O e ângulos menores.

3.1.5 Outras propriedades

3.1.5.1. Envelhecimento

Após um ano de fabricação os filmes apresentam as mesmas características, sem descolamento mesmo para filmes mais espessos. Isto é contrário ao observado para 2-propanol, por Nascimento^[3.i], e indica que a existência de pontes de hidrogênio, advindas do OH encontrado no filme a base de 2-propanol, pode criar estresse e favorecer o descolamento.

3.1.5.2 Deposição sobre filme a base de hexametildissilazana (HMDS)

Recentemente Nascimento^[3.i] demonstrou que a polimerização por plasma de 2-propanol leva à obtenção de filmes orgânicos polares que não aderem em substratos hidrofóbicos, como o silício, ou depositam-se de forma descontínua, como sobre filme a base de hexametildissilazana (HMDS). Essa deposição descontínua foi denominada formação de ilhas.

Para a verificação da formação de ilhas foi feita deposição em substratos a base de HMDS, de maneira a formar dupla camada como observado anteriormente.

Escolheu-se as melhores condições de deposição para o filme a base de éter etílico e depositou-se em substratos a base de HMDS. Essas condições foram: 100 W, 150 W e 1,25 Torr.

Todos os filmes sofreram estresse em menos de uma semana, como pode ser visto na Figura 3.6. Após três meses da deposição esses filmes não descolaram. Portanto, a formação de ilhas não foi possível.

Figura 3.6 Imagem de filme a base de éter etílico depositado sobre filme a base de HMDS, tirada por microscopia óptica A) Ampliada 200 vezes B) Ampliada 1000 vezes

3.1.6 Deposição em câmara fechada

O modo de deposição em câmara fechada é adequado para reagentes que apresentam dificuldade de polimerização em tempos de residência curtos ou para substratos que tenham alta taxa de desgaseificação [3.ii].

Os filmes a base de éter etílico apresentaram taxas de deposição menores que as encontradas para filmes a base de 2-propanol em condições de deposição semelhantes, inclusive de fluxo. Como os filmes e os mecanismos de deposição são quimicamente semelhantes, mas não a taxa, pode ocorrer que o tempo de residência é curto para esse reagente.

3.1.6.1 Caracterização do filme

As condições de deposição foram escolhidas para fornecer alta densidade de energia às moléculas, contudo sem ocorrer a deposição em fase gasosa. Depositou-se também sobre cristais piezelétricos de quartzo, estruturas acrílicas e estrutura em alumínio, para posterior testes de adsorção/dessorção e da conformidade do degrau, como descrito no Capítulo 4.

A Tabela 3.3 apresenta as condições de deposição e a taxa de deposição. A taxa de deposição é em média aproximadamente quatro vezes mais alta no sistema com câmara fechada que em fluxo contínuo (Tabela 3.1). A taxa em câmara fechada aumenta com a potência para pressão de 1,0 Torr, mas não 0,6 Torr; portanto, para baixas pressões já se atingiu o limite das espécies ativas que podem ser produzidas, mas não a 1,0 Torr. Assim, para o reagente éter etílico, provavelmente o sistema está com um tempo de residência curto, porém, o aumento do tempo de residência neste equipamento implica no aumento da pressão o que leva à formação de particulados.

Tabela 3.3 Taxa de deposição em função das condições de deposição

Condição de deposição		Taxa de deposição ($\text{\AA}.\text{min}^{-1}$)
Potência (W)	Pressão (Torr)	
50	1,0	823
100	0,6	384
100	0,6	271
100	0,6	366
100	1,0	1100
200	0,6	292

O sistema é reprodutível, pois os valores a 0,6 Torr apresentam pouca dispersão, aproximadamente 16%. Deve-se notar que o sistema mostrou-se reprodutível mesmo com as dificuldades de aplicação do método, uma vez que a pressão aumenta continuamente durante a deposição, o que significa que tempos de deposição curtos devem ser usados.

A Tabela 3.4 apresenta os ângulos de contato obtidos com uma gota de 4 μL de água deionizada e as principais espécies determinadas por FTIR. As espécies e as intensidades relativas são semelhantes às encontradas na deposição em fluxo contínuo (Tabela 3.1), portanto, os filmes são quimicamente semelhantes. A diferença notável é a água aprisionada no filme, o que era esperado uma vez que a ausência de fluxo impede a remoção dos subprodutos da deposição por plasma. A intensidade relativa de C=O é alta a 200 W/0,6 Torr, mostrando a importância do fornecimento de energia para a oxidação da molécula de éter etílico. Espectro típico é mostrado na Figura 3.7.

Tabela 3.4 Ângulos de contato obtidos com uma gota de 4 μL de água deionizada e as principais espécies determinadas por FTIR

Condição de deposição		Ângulo de contato (°)	Principais espécies e intensidades relativas (%)					
Potência (W)	Pressão (Torr)		CH_N	H_2O	C=O	OH	CH_2	CH_3
50	1,0	55	100	37,4	16,3	5,8	7,4	6,2
100	0,6	54	100	337,4	15,8	49,1	25,1	29,5
100	0,6	67	100	36,6	14,9	8,0	10,7	4,5
100	0,6	75	100	42,0	10,0	8,4	11,0	4,5
100	1,0	54	100	178,5	31,3	5,0	6,0	5,7
200	0,6	59	100	79,4	23,7	2,2	12,2	2,4

Figura 3.7 Espectro típico obtido por espectroscopia de infravermelho para deposição utilizando éter etílico, 100 W e 1,0 Torr

A superfície é hidrofílica e o ângulo de contato obtido com uma gota de 4 μL de água deionizada é menor do que o obtido em fluxo contínuo, exceção à 50 W/1,0 Torr, onde a energia fornecida à molécula deve ser menor. Portanto, a oxidação da molécula

de éter etílico e a manutenção do átomo de oxigênio no filme devem estar sendo privilegiados neste sistema.

É possível notar um aumento do ângulo de contato pela diminuição da potência, da intensidade relativa de C=O ou pelo aumento da pressão. Assim, a principal espécie polar presente no filme deve ser C=O e, como o aumento da potência favorece o aparecimento de C=O, o ângulo é maior quando esta diminui de intensidade, como mostrado na Figura 3.8. O aumento da pressão favorece a formação de um filme mais semelhante ao monômero, como demonstrado por D'Agostino [3.iii], e leva ao aumento do valor do ângulo de contato.

Figura 3.8 Intensidade relativa de C=O em função do ângulo de contato

3.1.6.2 Outras propriedades

3.1.6.2.1 Envelhecimento

O filme mostrou-se resistente ao envelhecimento, pois durante o período de um ano não houve descolamento ou mudança de outras propriedades.

3.1.6.2.2 Deposição sobre filme a base de hexametildissilazana (HMDS)

Escolheram-se as melhores condições de deposição para filmes de éter etílico para depositá-los sobre filme a base de HMDS. No sistema de fluxo contínuo utilizou-se 1,25 Torr e 100 W ou 150 W; em sistema de câmara fechada 0,5 Torr e 100 W.

Os filmes depositados em câmara fechada sofreram estresse em menos de uma semana, como pode ser visto na Figura 3.9. Todavia, os filmes tiveram boa taxa de deposição, acima de $500 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ e o ângulo de contato com gotas de $4 \mu\text{L}$ de água deionizada em média 63° , mantendo a superfície mais hidrofílica do que com fluxo contínuo. Após três meses da deposição esses filmes não descolaram.

Figura 3.9 Imagem de filme de éter etílico depositado em sistema de câmara fechada em substrato a base de HMDS, tirada por microscopia óptica, ampliada 200 vezes

3.1.6.3 Conclusão parcial

As melhores condições de deposição, para deposição em câmara fechada, corresponde a 100 W ou 200 W e 0,6 Torr. Nestas condições o filme é reprodutível quanto à sua composição química, ângulo de contato e taxa de deposição. Também ocorre uma grande oxidação da molécula de éter etílico, o que leva a filmes hidrofílicos. A grande formação de espécies ativas aumenta a taxa de deposição se comparada à deposição em fluxo contínuo. Não ocorreu formação de ilhas nos filmes depositados sobre HMDS, todavia, eles não descolaram após 3 meses e os ângulos de contato mantiveram-se semelhantes aos dos filmes depositados em silício.

3.1.7 Adição de reagentes ao plasma

Decidiu-se adicionar reagentes ao plasma de éter, no intuito de verificar se era possível obter um aumento das espécies oxigenadas, bem como da taxa de deposição, no filme. Optou-se por oxigênio e acetona pelos motivos que se seguem:

- ⇒ **Oxigênio:** permite obter espécies oxigenadas ativas (O_2^* , O, etc.) no plasma, que podem reagir com os átomos de carbono da molécula de éter;
- ⇒ **Acetona:** apresenta alta taxa de deposição [^{3.i}] e espécies CO que são difíceis de remover em plasma. Acetona já foi usada para polimerização, mas facilmente leva à formação de particulados no plasma.

Foram escolhidas as melhores condições de deposição em fluxo contínuo (1,00 e 1,25 Torr, 100, 150 e 200 W), isto é, são condições onde não ocorre formação de particulados, a taxa de deposição é alta e o ângulo de contato é baixo. Não se utilizou deposição em câmara fechada devido ao difícil controle na composição da mistura.

3.1.7.1 Adição de oxigênio

3.1.7.1.1 Taxa de deposição

A taxa de deposição aumenta com a adição de oxigênio, conforme indicado na Tabela 3.5. Esse aumento não se mantém a partir de 50% de O₂, porque a diluição começa a ser sentida. Provavelmente, a adição de oxigênio permite que a polimerização se forme por um mecanismo indireto: o oxigênio é excitado pelo plasma e colide com as moléculas do composto orgânico, transferindo energia e facilitando a polimerização. Este resultado é coerente com as observações por espectroscopia de infravermelho, que mostram uma maior formação de CO, ou seja, o oxigênio está fornecendo um mecanismo eficiente para excitar a molécula de éter.

Tabela 3.5 Taxa de deposição em função das condições de deposição

Condição de deposição		Taxa de deposição(Å.min ⁻¹)			
Potência (W)	Pressão (Torr)	0% O ₂	10% O ₂	50% O ₂	90% O ₂
100	1,0	50	160	258,4	124
100	1,25	86	122,2	191,6	222,6
150	1,0	53	92	179,4	90,2
150	1,25	164	284,4	162,6	Particulado
200	1,25	255	299	particulado	Particulado

3.1.7.1.2 Medidas de ângulo de contato

A Tabela 3.6 apresenta os ângulos de contato com uma gota de 4 µL de água deionizada obtidos para as diferentes concentrações de oxigênio utilizadas na deposição.

Tabela 3.6 Ângulo de contato com uma gota de 4 μL de água deionizada para diferentes concentrações de oxigênio utilizadas na deposição

Condição de deposição		Ângulo de contato ($^{\circ}$)			
Potência (W)	Pressão (Torr)	0% O_2	10% O_2	50% O_2	90% O_2
100	1,0	75	81	80	77
100	1,25	77	86	74	80
150	1,0	77	79	78	80
150	1,25	76	83	79	particulado
200	1,25	77	83	particulado	particulado

Há um ligeiro aumento para o ângulo de contato em todas as diluições com oxigênio, que pode estar relacionado ao aumento de C=O presente no filme, como demonstrado por FTIR.

3.1.7.1.3 Espectroscopia de infravermelho

A Tabela 3.7 apresenta a intensidade relativa das principais espécies oxigenadas encontradas para as diferentes concentrações de oxigênio. O aumento de oxigênio no plasma implica na redução das espécies oxigenadas encontradas no filme. Nesse caso, o efeito de diluição pode estar propiciando reações de eliminação antes da polimerização ocorrer. Observa-se, também, que a espécie em torno de 3400 cm^{-1} , que representa água aprisionada no filme, é muito pequena nas diluições a 10%. Portanto, a diluição a 10% provavelmente não favorece a formação de água e sim a oxidação da molécula de éter, nas outras diluições a banda aparece e a quantidade de espécies oxigenadas diminui, indicando que a formação de água começou a ocorrer.

Tabela 3.7 Intensidade relativa das principais espécies oxigenadas encontradas para as diferentes concentrações de oxigênio

Condição de deposição		Intensidade relativa (%)							
Potência (W)	Pressão (Torr)	0% O ₂		10% O ₂		50% O ₂		90% O ₂	
		CO	OH	CO	OH	CO	OH	CO	OH
100	1,0	10	1,5	30	2,0	28	12	17	1,0
100	1,25	36	--	23	2,0	22	5,0	15	2,0
150	1,0	8,5	2,0	23	3,0	19	1,0	16	4,0
150	1,25	29	--	15	2,0	19	--	Particulado	
200	1,25	43	--	31	4,0	particulado		Particulado	

“--” não encontrado

Há uma correlação direta entre o aumento do ângulo de contato e a porcentagem de CO encontrada no filme, quando a pressão é de 1,0 Torr, como pode ser visto na Figura 3.10. Essa correlação não se repete para 1,25 Torr, provavelmente porque esta pressão já está mais próxima da região onde há formação de particulado.

Figura 3.10 Aumento do ângulo de contato com uma gota de 4 μ L de água deionizada em função da intensidade relativa de C=O, encontrada no filme

A Figura 3.11 apresenta espectros típicos obtidos em diferentes concentrações de oxigênio em plasma de éter etílico.

Figura 3.11 Espectros típicos obtidos para filme a base de éter etílico e diferentes concentrações de oxigênio: A) 10%, B) 50% e C) 90% de oxigênio

3.1.7.2 Adição de acetona

3.1.7.2.1 Taxa de deposição

A taxa de deposição aumenta sensivelmente com a adição de acetona para pressão de 1,0 Torr, mas não a 1,25 Torr com a adição de 10% de acetona, conforme indicado na Tabela 3.8. Portanto, a 1,0 Torr provavelmente a deposição é dominada por espécies ativas advindas da acetona. Esse aumento não se mantém a partir de 50% de acetona, porque a diluição começa a ser sentida e esta pressão é crítica para a formação de particulados, especialmente para a acetona [3.i].

Provavelmente a adição de acetona, que apresenta facilidade de deposição por plasma e obtenção de espécies CO, como visto por espectroscopia de infravermelho, leva a um plasma com espécies ativas advindas principalmente dessa molécula.

Tabela 3.8 Taxa de deposição em função das condições de deposições

Condição de deposição		Taxa de deposição ($\text{\AA}.\text{min}^{-1}$)		
Potência (W)	Pressão (Torr)	0% acetona	10% acetona	50% acetona
100	1,0	50	120	87
100	1,25	86	117	220
150	1,0	53	226	61
150	1,25	164	173	*
200	1,25	255	249	369

* - filme descolando

3.1.7.2.2 Ângulo de contato

A Tabela 3.9 apresenta os ângulos de contato com uma gota de 4 μL de água deionizada obtidos para as diferentes concentrações de acetona. Os ângulos são da ordem de 75° , e muito próximos aos ângulos obtidos pela deposição de filme a base de acetona [^{3.i}], indicando que as espécies ativas do plasma devem advir principalmente de acetona.

Tabela 3.9 Ângulos de contato com uma gota pendente de 4 μL de água deionizada obtidos para as diferentes concentrações de acetona

Condição de deposição		Ângulo de contato ($^\circ$)		
Potência (W)	Pressão (Torr)	0% acetona	10% acetona	50% acetona
100	1,25	77	70	76
150	1,0	77	69	77
150	1,25	76	73	*
200	1,25	77	77	73

* descolou ao adicionar água.

3.1.7.2.3 Espectroscopia de infravermelho

A Tabela 3.10 apresenta a intensidade relativa das principais espécies oxigenadas encontradas para as diferentes concentrações de acetona. Observa-se uma redução geral na concentração de CO, quando comparada à encontrada para plasma de éter ou éter/O₂. Novamente, as espécies ativas advindas da molécula de acetona dominaram o processo de deposição.

Tabela 3.10 Intensidade relativa das principais espécies oxigenadas para diferentes concentrações de acetona

Condição de deposição		Espécies					
Potência (W)	Pressão (Torr)	0% acetona		10% acetona		50% acetona	
		CO	OH	CO	OH	CO	OH
100	1,0	0,10	0,015	0,07	0,02	0,18	0,05
100	1,25	0,36	--	0,15	0,01	0,53	--
150	1,0	0,085	0,02	0,18	0,04	0,19	0,02
150	1,25	0,29	--	0,15	--	--	--
200	1,25	0,43	--	0,19	0,05	0,20	0,01

“--” não encontrado

A Figura 3.12 apresenta espectros típicos obtidos em diferentes concentrações de acetona.

Figura 3.12 Espectros típicos para filmes obtidos a partir de éter etílico e diferentes concentrações de acetona: A) 10% e B) 50%

3.1.8 Conclusão parcial

Para éter etílico, as melhores condições de deposição são: potências acima de 100 W e pressões menores do que 1,25 Torr. A potência alta favorece a oxidação do carbono da molécula enquanto a pressão alta a manutenção do átomo de oxigênio. Portanto, em altas pressões e potências obtém-se filmes com maior conteúdo de espécies polares. Porém, como o ângulo de contato não varia significativamente, pode não haver variação da superfície.

Em fluxo contínuo, a adição de oxigênio ao plasma de éter etílico, aumentou a taxa de deposição e a intensidade relativa de C=O, portanto houve maior oxidação do monômero. Desse modo, o plasma de éter etílico com 50% de oxigênio pode ser útil na fabricação de filmes hidrofílicos. A adição de acetona ao plasma formou um filme muito semelhante ao obtido usando plasma de acetona apenas, portanto, seu uso não é favorável.

Como todos os filmes depositados em substratos a base de HMDS sofreram estresse e “enrugaram-se” e, portanto, tiveram aderência comprometida além de não apresentarem a formação de ilhas, não é indicado o uso desse substrato.

3.2 Reagente: ésteres

Neste item apresentam-se os resultados obtidos para a deposição utilizando acetato de metila e acetato de etila. Testaram-se vários substratos e, novamente, quando não informado o substrato é silício.

3.2.1 Acetato de metila

3.2.1.1 Janela de processo

No plasma, o reagente acetato de metila mostrou comportamento diferente do éter etílico. A região em que é possível obter plasma estável encontra-se entre 1,0 e 1,3 Torr; abaixo de 1,0 Torr há o aparecimento de plasmóides e acima de 1,3 Torr ocorre o faiscamento. De fato, o faiscamento também pode ocorrer a 1,3 Torr, mas apenas para potências da ordem ou superiores a 200 W. O plasma é conseguido, nessa faixa de pressão, em potências da ordem de 50 W, mas não há deposição para potências abaixo de 100 W.

Apesar da estreita janela de processo, a deposição com acetato de metila foi avaliada, pois este reagente não deve favorecer reações de eliminação similares às encontradas com éter etílico.

3.2.1.2 Taxa de deposição

A Tabela 3.11 apresenta as condições de deposição e respectiva taxa de deposição. Muito embora a taxa de deposição para acetato de metila seja consistentemente maior que para o éter etílico, não se observa uma variação de comportamento, com todos os valores permanecendo dentro de uma faixa estreita, devido à pequena janela de processo.

Tabela 3.11 Taxa de deposição para filmes da base de acetato de metila

Condição de deposição		Taxa de deposição (Å.min ⁻¹)
Potência (W)	Pressão (Torr)	
100	1	128
100	1	425
100	1	499
100	1,25	nm
150	1	214
150	1	416
150	1	504
150	1,25	60
200	1	167
200	1,25	255
200	1,25	473
200	1,25	510
200	1,3	345

“nm “ não medido

3.2.1.3 Espectroscopia de infravermelho

Na Tabela 3.12 encontram-se as intensidades relativas das espécies obtidas por FTIR e as condições de deposição. Observam-se as mesmas espécies encontradas na deposição a base de éter etílico e aproximadamente nas mesmas proporções, portanto, reações de eliminação devem ter ocorrido, pois não se observa a presença de C-O-C em 1100 cm⁻¹. Assim, o processo de polimerização ocorre provavelmente por reações de eliminação intermolecular. Espectro típico de infravermelho é mostrado na Figura 3.13.

Tabela 3.12 Principais espécies e intensidades relativas encontradas por FTIR, para os filmes de acetato de metila depositados

Condições de deposição		Principais espécies e intensidades relativas (%)					
Pot. (W)	Pressão (Torr)	CH _n	H ₂ O	CH ₂	CH ₃	OH	C=O
100	1	100	120,5	42,9	37,1	32,8	7,2
100	1	100	113,1	55,8	1,7	8,6	3,9
100	1	100	77,5	176,6	0,0	14,9	6,9
100	1,25	100	27,1	17,8	0,0	8,3	3,9
150	1	100	20,5	35,7	3,2	10,1	2,6
150	1	100	0,0	107,7	32,7	21,5	75,4
150	1	100	0,0	12,3	5,8	3,5	7,2
150	1,25	100	46,9	28,1	4,1	11,0	3,9
200	1	100	57,7	31,1	3,8	6,7	2,8
200	1,25	100	50,4	6,3	2,9	20,0	6,9
200	1,25	100	0,0	20,1	73,8	0,0	161,6
200	1,3	100	124,8	29,2	31,4	50,7	8,4

“ * ” Pode haver CO em 1100 cm⁻¹

Figura 3.13 Espectro típico obtido por espectroscopia de infravermelho para o filme obtido usando acetato de metila, 150 W e 1,0 Torr

A variação na posição do máximo das bandas de infravermelho demonstram algumas variações que devem ter ocorrido no processo. As bandas de espécies oxigenadas de maior intensidade caem na região de 1720 cm⁻¹ semelhante ao obtido

pela polimerização por éter. Assim, pode-se supor a existência de cetonas ($C = O$). Contudo, bandas na região de 1.550 cm^{-1} , obtidas reprodutivelmente na condição de 200 W/1,25Torr, apontam a possibilidade da existência de éster ($-C=OO$) ou sistemas conjugados de poli cetonas ou álcoois, conforme Figura 3.14.

Assim, como altas potências favorecem a dissociação das moléculas, é mais provável ter ocorrido a formação de sistemas policetonas. Deve-se salientar que a produção desta estrutura implica em reações de substituição nucleofílica que exigem alta energia para a perda de ligações $C - O$, como mostrado na Figura 3.15.

Figura 3.14 *Sistemas conjugados aldeídos/ cetonas*

Figura 3.15 Esquema para reação de substituição nucleofílica

Outra característica importante é a existência de bandas em 1.095 cm^{-1} e, eventualmente, 1.240 cm^{-1} . Bandas nessa região indicam a existência da função éter (C-O-C). Portanto, é possível que a estrutura do éter tenha sido mantida, mesmo que em pequena concentração. Há dificuldade de análises destas bandas, contudo, porque nesta região ocorre absorção intensa no silício.

3.2.1.4 Ângulo de contato

A Tabela 3.13 apresenta as condições de deposição e o ângulo de contato de uma gota de $4\mu\text{L}$ de água deionizada. A superfície é hidrofílica, mas o ângulo também apresenta uma maior dispersão, como observado para a taxa de deposição, provavelmente porque se tem uma janela de processo estreita.

O menor valor médio encontrado para o ângulo de contato provavelmente é devido à maior intensidade relativa de C=O, como observado por espectroscopia de infravermelho. Os filmes depositados não descolaram após um ano.

Tabela 3.13 Condições de deposição e ângulo de contato de uma gota de $4\mu\text{L}$ de água deionizada

Condições de deposição		Ângulo de contato com água (°)
Potência (W)	Pressão (Torr)	
100	1	61
100	1	65
100	1,25	nm
150	1	54
150	1	58
150	1	64
150	1,25	68
200	1	64
200	1,25	58
200	1,25	62
200	1,3	67

“nm” não medido

3.2.1.5 Deposição em câmara fechada

A aparente não reprodutibilidade e pequena janela de processo sugere que se analise o acetato de metila em deposição em câmara fechada.

Devido à pequena janela de processo e à grande variação de pressão quando o processo é efetuado em câmara fechada, utilizaram-se pressões da ordem de 0,6 Torr e potências de 100 W e 200 W. O tempo de deposição foi de 5 min, para evitar aquecimento do eletrodo.

Não se observou deposição a 200 W, muito embora a pressão subisse significativamente durante o plasma, variando de 400%. Portanto, não é a concentração de espécies ativas formadas e sim o tipo de espécie ativa que influi na taxa de deposição. Como não se observa a formação de particulados, as espécies ativas formadas provavelmente não são adequadas à polimerização.

Para 100 W obteve-se taxas de deposição bem distintas em duas deposições em dias sucessivos, 113 e 284 Å.min⁻¹ respectivamente. Estes valores não são significativamente maiores que os obtidos em fluxo contínuo. Portanto, o tempo de residência não é o fator decisivo para explicar a não reprodutibilidade obtida para as taxas de deposição.

Os espectros de infravermelho possuem grande similaridade como os obtidos em fluxo contínuo, verificando-se a existência de C=O como pico mais intenso, e o baixo valor do ângulo de contato (~53°) corrobora o resultado. Assim, deposição em câmara fechada favorece a manutenção das espécies oxigenadas, provavelmente pelo aumento da pressão.

Os filmes, mesmo com os baixos ângulos de contato obtidos, não apresentaram descolamento após um ano.

3.2.1.6 Deposição sobre filme a base de hexametildissilazana (HMDS)

As melhores condições para deposição de filmes de acetato de metila foram usadas para deposição sobre filme a base de HMDS. As condições usadas foram em fluxo contínuo 1,0 Torr, 100 W ou 150 W e em sistema de câmara fechada 100 W e 0,5 Torr.

A obtenção da espessura do filme apresenta dificuldades, devido à ocorrência de estresse, o que levou à grande variação na medida em perfilometria (1200 Å a 2600 Å), conforme observado por microscopia óptica (Figura 3.16). Todavia, os filmes tiveram boa taxa de deposição, acima de $500 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$ e o ângulo de contato com gotas de $4 \mu\text{L}$ de água deionizada em média 70° , ou seja, a superfície é hidrofílica. Não se notou a formação de ilhas e, após três meses da deposição, alguns filmes descolaram.

Figura 3.16 *Imagens ampliadas de filmes de acetato de metila depositados em substratos a base de HMDS, retiradas por microscopia óptica A) Ampliada 500 vezes B) Ampliada 1000 vezes*

3.2.1.7 Conclusão parcial

O filme a base de acetato de metila apresenta menores ângulos de contato, em do que éter etílico e acetato de etila, o que o torna interessante no estudo de adsorção de

compostos orgânicos polares, porém, sua pequena janela de processo dificulta a obtenção dos filmes.

Não ocorreu formação de ilhas nos filmes depositados sobre HMDS e alguns filmes descolaram após 3 meses. Portanto, não há utilidade na deposição em substratos a base de HMDS.

3.2.2 Reagente: Acetato de etila

Nesse item apresentam-se as características dos filmes obtidos pela deposição a partir do plasma de acetato de etila.

3.2.2.1 Janela de processo

A janela de processo para este reagente é muito pequena, o que demonstra a possibilidade da função éster apresentar dificuldades para a deposição por plasma. Nesse caso a formação de particulados é o problema.

A região útil para a deposição deste éster encontra-se entre 0,5 e 2,0 Torr, 100 W a 200 W. A formação de particulados é favorecida em pressões e potências altas. Deste modo, potências de 200 W apresentam formação de particulados mesmo em pressões de 1,0 Torr.

3.2.2.2 Taxa de deposição

De modo geral, a taxa de deposição aumenta com a pressão e a potência, como pode ser visto na Figura 3.17, porém, há a possibilidade de formação de particulados.

As taxas de deposições são sistematicamente maiores do que as encontradas para acetato de metila ou éter etílico, como a pressão de plasma é cerca de duas vezes mais

alta que a pressão de trabalho a formação de espécies ativas é grande nesse sistema e isso favorece a polimerização.

Figura 3.17 Taxa de deposição do filme a base de acetato de etila. A) em função da pressão; B) em função da potência

3.2.2.3 Espectroscopia de infravermelho

As mesmas espécies encontradas para acetato de metila foram observadas nos espectros de infravermelho de filmes a base de acetato de etila.

Muito embora CH_n seja a espécie mais intensa em todos os espectros, altos valores para $\text{C}=\text{O}$ também foram encontrados. Os valores da banda de $\text{C}=\text{O}$ próximos a 1.720 cm^{-1} e o aparecimento espúrio de $\text{C}-\text{O}$, em 1.100 cm^{-1} , indicam pouca possibilidade da função éster ($-\text{C}=\text{OO}$) ter sido mantida no filme.

Os valores das intensidades relativas das espécies e as condições de deposição encontram-se na Tabela 3.14. Observa-se também a existência de água adsorvida no filme.

Tabela 3.14 Principais espécies e intensidades relativas encontradas por FTIR, para os filmes depositados a base de acetato de etila

Condições de deposição		Principais espécies e intensidades relativas (%)						
Pot. (W)	Pressão (Torr)	CH _n	H ₂ O	C=O	OH	CH ₂	CH ₃	CO
100	0,5	100	62,8	93,9	0,0	10,7	8,6	0,0
100	0,5	100	78,6	65,1	0,0	9,4	5,2	31,7
100	0,5	100	92,8	51,2	0,0	6,9	13,4	0,0
100	1	100	39,0	52,2	0,0	8,4	4,6	0,0
100	1	100	56,3	87,5	4,1	9,2	8,0	11,0
100	1	100	65,8	49,9	1,3	9,6	5,0	18,3
100	1,25	100	27,2	35,5	2,4	9,0	3,0	0,0
100	1,25	100	35,7	75,2	1,6	10,0	6,1	9,6
100	1,25	100	161,3	72,3	2,4	14,4	6,0	2,7
150	0,5	100	71,6	52,1	3,4	10,1	4,2	23,4
150	1	100	20,9	37,5	0,8	8,8	4,7	0,0
150	1,25	100	23,2	33,0	2,4	10,5	3,9	14,7
200	0,5	100	58,6	92,4	0,0	9,5	4,1	33,3
200	1	100	30,5	33,7	0,0	9,0	3,3	11,4
200	1,25	100	48,8	21,2	38,9	39,7	11,3	0,0

A intensidade relativa de CO parece diminuir com o aumento da pressão ou potência, como mostrado na Figura 3.18. Maior pressão favorece a manutenção da estrutura do monômero e maior potência a formação de particulados o que poderia explicar as tendências observadas.

Figura 3.18 Intensidade relativa de CO em função de: A) pressão; e B) potência

3.2.2.4 Medidas de ângulo de contato

Os valores de ângulos de contato medidos com gotas de 4 μL de água deionizada e as condições de deposição encontram-se na Tabela 3.15. Não se observa uma variação significativa no ângulo com as condições de deposição.

Do mesmo modo, há uma tendência a ângulos maiores com menores intensidades relativas de $\text{C}=\text{O}$, como visto na Figura 3.19. Essa tendência já foi observada para éter etílico quando oxigênio é adicionado ao plasma.

Os valores do ângulo de contato são, na média, maiores do que os obtidos para filmes a base de acetato de metila, mas menores do que os encontrados em filmes a base de éter etílico. O ângulo de contato é uma medida de superfície, portanto, é difícil correlacioná-lo com medidas de corpo, como espectroscopia de infravermelho, contudo, os ésteres apresentam maior intensidade relativa de $\text{C}=\text{O}$ e apresentam menores ângulos de contato, ou seja, apresenta maior quantidade de espécies polares (oxigenadas). O fato do filme a base de acetato de metila, onde se encontram os menores valores de ângulo de contato, possuir menor intensidade relativa de $\text{C}=\text{O}$ do que o filme a base de acetato de etila pode dever-se a diferenças de superfície.

Alguns filmes descolaram parcialmente após seis meses, provavelmente devido à espessura destes, que na maioria das vezes ultrapassou 2.000 Å. O descolamento ocorreu próximo a defeitos da lâmina de silício, como bordas e riscos.

Tabela 3.15 Medidas de ângulo de contato com gotas de 4 μL de água deionizada em função das condições de deposições

Condições de deposição		Ângulo de contato com água (°)
Potência (W)	Pressão (Torr)	
100	0,5	61
100	0,5	63
100	0,5	66
100	1	65
100	1	67
100	1	72
100	1,25	--
100	1,25	60
100	1,25	67
150	0,5	64
150	1	70
150	1,25	67
200	0,5	67
200	1	67
200	1,25	71

“nm” não medido

Fig 3.19 Ângulo de contato em função da intensidade relativa de C=O

3.2.2.5 Deposição em câmara fechada

Novamente, devido à possibilidade de formação de particulados, utilizou-se baixa pressão, 0,6 Torr, e potências de 100 W e 200 W para deposição em câmara fechada. Essa deposição é importante para comparar o comportamento com relação ao acetato de metila e verificar se ângulos de contatos menores podem ser obtidos.

3.2.2.5.1 Caracterização do filme

As condições e taxa de deposição obtidas encontram-se na Tabela 3.16. Não se observa reprodutibilidade nos valores da taxa para 100 W, contudo, como as condições podem variar muito na deposição em câmara fechada, a variação é esperada. Do mesmo modo, o baixo valor a 200 W pode dever-se à formação de particulados.

Tabela 3.16 Taxa de deposição em função das condições de deposição para filmes a base de acetato de etila depositadas em câmara fechada

Condição de deposição		Taxa de deposição (Å.min ⁻¹)
Potência (W)	Pressão (Torr)	
100	0,6	402
100	0,6	214
200	0,6	130

A espectroscopia de infravermelho, como mostrado na Tabela 3.17, indicou grande quantidade de água aprisionada no filme, o que era esperado, pois os subprodutos da reação não são removidos da câmara.

Tabela 3.17 Principais espécies e intensidades relativas encontradas por FTIR, para os filmes depositados a base de acetato de etila em câmara fechada

Condições de deposição		Principais espécies e intensidades relativas (%)						
Pot. (W)	Pressão (Torr)	CH _n	H ₂ O	C=O	OH	CH ₂	CH ₃	CO
100	0,6	100	188,9	49,3	9,0	10,0	4,4	0,0
100	0,6	100	90,5	38,7	19,9	22,3	8,6	28,0
200	0,6	100	135,0	25,5	76,5	17,0	4,5	--

A alta intensidade relativa encontrada para OH, na deposição a 200 W, não pode ser explicada apenas pela existência de água no filme, portanto, houve redução da molécula de éster, contrariamente ao esperado. Outra explicação possível é a existência de C=O sendo detectada em número de onda menor, ou seja, a estrutura é menos aprisionada. Contudo, o único modo de averiguar corretamente se houve formação de C=O é por espectroscopia de fotoelétrons por Raios-X (XPS).

A intensidade relativa de C=O é similar à encontrada na deposição em fluxo contínuo, portanto, a 100 W não se observa mudança significativa nas características físico-químicas do filme entre as duas formas de deposição.

A medida de ângulo de contato com uma gota de 4 µL de água deionizada mostrou valores significativamente menores que os encontrados com a deposição em fluxo contínuo (Tabela 3.18).

Tabela 3.18 Medidas de ângulo de contato com gotas de 4 µL de água deionizada em função das condições de deposições

Condições de deposição		Ângulo de contato com água (°)
Potência (W)	Pressão (Torr)	
100	0,6	58
100	0,6	58
200	0,6	56

Apesar da superfície hidrofílica, os filmes não apresentam descolamento por cerca de um ano.

3.2.2.6 Deposição sobre filme a base de hexametildissilazana (HMDS)

As condições para deposição de filmes de acetato de etila depositados sobre filme a base de HMDS foram em fluxo contínuo de 100 W e 1,0 Torr ou 1,25 Torr e em sistema de câmara fechada 100 W e 0,5 Torr.

A maioria dos filmes não descolaram, mesmo após 3 meses de deposição, contudo, também apresentam estresse, como visto na Figura 3.20. Todavia, os filmes tiveram boa taxa de deposição, acima de $500 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$, e o ângulo de contato com gotas de $4 \mu\text{L}$ de água deionizada é em média 70° , ou seja, a superfície é hidrofílica.

Figura 3.20 Imagem ampliada 500 vezes por microscópio óptico do filme a base de acetato de etila depositado em substrato a base de HMDS

Houve alta taxa de deposição, se comparada à deposição em fluxo contínuo, além de grande variação na taxa de deposição para deposições distintas no modo de câmara fechada, como pode ser visto na Tabela 3.19, isto ocorre porque as condições podem variar muito na deposição em câmara fechada.

Tabela 3.19 Taxa de deposição em função das condições de deposição para filmes a base de acetato de etila depositadas em HMDS

<i>Modo de deposição</i>	<i>Condição de deposição</i>		<i>Taxa de deposição (Å.min⁻¹)</i>
	<i>Potência (W)</i>	<i>Pressão (Torr)</i>	
<i>Câmara Fechada</i>	100	0,5	156
	100	0,5	953
<i>Fluxo contínuo</i>	100	1,0	387
	100	1,25	272

A espectroscopia de infravermelho, como se encontra na Tabela 3.20, também mostra uma grande quantidade de água aprisionada no filme. A intensidade relativa de C=O é muito alta em câmara fechada e similar à encontrada na deposição em fluxo contínuo, portanto, a 100 W não se observa mudança significativa nas características físico-químicas do filme entre as duas formas de deposição.

Tabela 3.20 Principais espécies e intensidades relativas encontradas por FTIR, para os filmes depositados a base de acetato de etila em HMDS

<i>Modo de deposição</i>	<i>Condições de deposição</i>		<i>Principais espécies e intensidades relativas (%)</i>					
	<i>Pot. (W)</i>	<i>Pressão (Torr)</i>	<i>CH_n</i>	<i>H₂O</i>	<i>C=O</i>	<i>OH</i>	<i>CH₂</i>	<i>CH₃</i>
<i>Câmara Fechada</i>	100	0,5	100	0,0	103,5	0,0	27,4	30,9
	100	0,5	100	1476,3	678,9*	0,0	60,5	86,8
<i>Fluxo contínuo</i>	100	1,0	100	125,0	22,9	5,3	15,4	5,3
	100	1,25	100	128,8	35,6	17,8	134,2	0,0

“ * ” medida dificultada pela existência de água

A medida de ângulo de contato com uma gota de 4 µL de água deionizada mostrou valores entre 72° e 58° para fluxo contínuo e câmara fechada, respectivamente. Apesar da superfície hidrofílica, os filmes não apresentaram descolamento por cerca de seis meses. De modo semelhante aos anteriores não se observou formação de ilhas.

3.2.2.7 Conclusão parcial

Os filmes a base de acetato de etila apresentam características semelhantes aos filmes obtidos com acetato de metila. A alta taxa de deposição e alta concentração de C=O indicam estes filmes para testes de adsorção de compostos orgânicos polares.

Não se observou a formação de ilhas nos filmes depositados sobre filme a base de HMDS e alguns destes filmes descolaram após 3 meses, portanto, esse sistema não é adequado para estudos posteriores.

3.3 Uso de misturas de ésteres e éter etílico

Um resumo das propriedades encontradas para os filmes a base de éter etílico e de ésteres é mostrado na Tabela 3.21.

Tabela 3.21 Propriedades encontradas para os filmes a base de éter etílico e acetato de etila e acetato de metila

Propriedade	Filme a base de		
	Éter etílico	Acetato de metila	Acetato de etila
Taxa de deposição $\text{\AA}.\text{min}^{-1}$	<i>Fluxo contínuo</i> 50 – 250	<i>Fluxo contínuo</i> 150 – 500	<i>Fluxo contínuo</i> 300 – 1.000
	<i>Câmara fechada</i> ~ 500	<i>Câmara fechada</i> 100 – 300	<i>Câmara fechada</i> 200 - 400
Ângulo de contato	<i>Fluxo contínuo</i> 61° - 82°	<i>Fluxo contínuo</i> 54° - 67°	<i>Fluxo contínuo</i> 61° - 71°
	<i>Câmara fechada</i> ≈ 60°	<i>Câmara fechada</i> ≈ 53°	<i>Câmara fechada</i> ≈ 58°
Descolamento	Não	Não	<i>Pode ocorrer devido à espessura ou defeitos do substrato</i>
Reprodutibilidade	Boa	Média	Boa
Outras propriedades	-	-	<i>Pode formar particulados durante a deposição</i>

Não se observa um único reagente que apresente todas as características desejadas. O ângulo de contato para o filme a base de acetato de metila é o menor encontrado para os três reagentes, mas a maior taxa de deposição é encontrada para filmes a base de acetato de etila. Deste modo é interessante observar o comportamento do sistema com a mistura dos ésteres e éter etílico.

3.3.1 Plasma de acetato de metila e éter etílico

3.3.1.1 Taxa de deposição

A Tabela 3.22 mostra a taxa de deposição obtida para plasma de acetato de metila e éter etílico. A taxa de deposição parece ser dominada pelo plasma de éter etílico nessa mistura porque os valores são menores que os encontrados para acetato de metila, a exceção parece ocorrer na mistura a 50%.

Tabela 3.22 Taxa de deposição para plasma de acetato de metila e éter etílico

Condição de deposição		Taxa de deposição ($\text{\AA}.\text{min}^{-1}$)			
Potência (W)	Pressão (Torr)	0% acet. de metila	10% acet. de metila	50% acet. de metila	90% acet. de metila
100	1,0	50	119	87	146
100	1,25	86	110	660	176
150	1,0	53	185	350	particulado
150	1,25	164	427	459	*
200	1,0	94	314	891	particulado
200	1,25	255	*	536	497

“ * ” Não foi possível medir a taxa porque o filme estava muito fino.

3.3.1.2 Espectroscopia de infravermelho

A Tabela 3.23 apresenta a intensidade relativa das principais espécies oxigenadas encontradas para as diferentes concentrações de acetato de metila. É possível notar o alto valor da banda de C=O além do aparecimento espúrio de CO em 1100 cm^{-1} , o que indica a predominância das espécies advindas do plasma de acetato de metila na formação do filme. A Figura 3.21 apresenta espectros típicos obtidos em diferentes concentrações de contaminante.

Tabela 3.23 Intensidade relativa das principais espécies oxigenadas encontradas para as diferentes concentrações de acetato de metila

Condição de deposição		Intensidade relativa (%)							
Potência (W)	Pressão (Torr)	0% acet. de metila		10% acet. de metila		50% acet. de metila		90% acet. de metila	
		CO	OH	CO	OH	CO	OH	CO	OH
100	1,0	10	1,5	3,8	17,7	*	*	56,1	19
100	1,25	36	#	17,5	25,3	*	*	63,2	17,2
150	1,0	8,5	2	17,8	0	54,2	21	particulado	
150	1,25	29	#	17,5	1,5	47,5	7	não depositou	
200	1,0	9,7	7,9	10,7	23,9	38,8	40,3	particulado	
200	1,25	43	#	15,3	0	55,2	20	não depositou	

- 1) “*” não encontrado
 2) “#” CO e OH sobrepostos

Fig 3.21 Espectros típicos obtidos em diferentes concentrações de acetato de metila: A) 100 W e 1,25 Torr a 10% e B) 200 W e 1,0 Torr a 50%

3.3.1.3 Ângulo de contato

A Tabela 3.24 apresenta os ângulos de contato obtidos com uma gota de 4 μL de água deionizada, para as diferentes concentrações de acetato de metila. Os ângulos aumentam se comparados aos obtidos para filmes a base de acetato de metila, portanto, aqui houve novamente a predominância das características encontradas para o plasma de éter etílico. Os filmes não apresentaram descolamento após um ano da deposição.

Tabela 3.24 Ângulos de contato com uma gota de 4 μL de água deionizada, para as diferentes concentrações de acetato de metila

Condição de deposição		Ângulo de contato ($^{\circ}$)			
Potência (W)	Pressão (Torr)	0% acet. de metila	10% acet. de metila	50% acet. de metila	90% acet. de metila
100	1,0	75	75	70	72
150	1,0	77	71	73	*
200	1,0	77	67	67	77
100	1,25	77	70	72	71
150	1,25	76	67	77	*
200	1,25	77	70	77	74

“*” não depositado.

3.3.1.4. Conclusão parcial

A adição de acetato de metila ao plasma de éter etílico torna o sistema complexo. Assim, muito embora o plasma de éter etílico pareça dominar, o sistema, é possível encontrar uma alta concentração de $\text{C}=\text{O}$, por espectroscopia de infravermelho, provavelmente, advinda das espécies ativas obtidas pelo plasma de acetato de metila.

3.3.2 Plasma de acetato de etila e éter etílico

3.3.2.1 Taxa de deposição

A taxa de deposição aumenta sensivelmente se comparada à deposição usando éter etílico, conforme indicado na Tabela 3.25. O comportamento é semelhante ao encontrado para a mistura de acetato de metila e éter etílico, o que pode indicar que o plasma de éter etílico é o fator dominante na taxa de deposição.

Tabela 3.25 Taxa de deposição para plasma de acetato de etila e éter etílico

Condição de deposição		Taxa de deposição($\text{\AA}.\text{min}^{-1}$)			
Potência (W)	Pressão (Torr)	0% acet. de etila	10% acet. de etila	50% acet. de etila	90% acet. de etila
100	1,0	50	134	173	*
100	1,25	86	327	213	*
150	1,0	53	94	nd	nd
150	1,25	164	292	nd	nd
200	1,0	94	342	183	346
200	1,25	255	569	143	523

1) “*” não foi possível medir a taxa porque o filme estava muito fino.

2) “nd” não foi feita a deposição

3.3.2.2 Espectroscopia de infravermelho

A Tabela 3.26 apresenta a intensidade relativa das principais espécies oxigenadas encontradas para as diferentes concentrações de acetato de etila. Observa-se uma redução geral na intensidade relativa de CO, quando comparada à encontrada para plasma de acetato de etila, mas um aumento considerável na intensidade relativa de OH, que não era comum para nenhum dos dois reagentes. Portanto, devem estar ocorrendo reações intermoleculares, o que é provável, pois acetato de etila pode sofrer reações de

eliminação. A diminuição da adsorção de água no filme pode dever-se à pouca formação desta, devido à manutenção do oxigênio, na forma de OH.

Tabela 3.26 Intensidade relativa das principais espécies oxigenadas encontradas para as diferentes concentrações de acetato de etila

Condição de deposição		Intensidade relativa (%)							
Potência (W)	Pressão (Torr)	0% acet. de etila		10% acet. de etila		50% acet. de etila		90% acet. de etila	
		CO	OH	CO	OH	CO	OH	CO	OH
100	1,0	10	1,5	53,4	37,7	34,7	33,6	*	*
100	1,25	36	#	29	119,4	32,6	20,4	*	*
150	1,0	8,5	2	6	34,6	*	*	*	*
150	1,25	29	#	30,5	19,2	12,1	31,7	*	*
200	1,0	9,7	7,9	19,9	50,4	22	22,1	21,2	20,5
200	1,25	43	#	25,7	54	30	19,3	*	*

1) “*” não encontrado

2) “#” CO e OH sobrepostos

A Figura 3.22 apresenta espectros típicos obtidos em diferentes concentrações de acetato de etila

Fig 3.22 Espectros típicos obtidos em diferentes concentrações de acetato de etila: A) 100 W e 1,25Torr a 10% e B) 200 W e 1,0 Torr a 50%

3.3.2.3 Ângulo de contato

A Tabela 3.27 apresenta os ângulos de contato obtidos para as diferentes concentrações de acetato de etila. Os ângulos obtidos são da ordem de 75°, e muito próximos dos ângulos obtidos usando o plasma de éter etílico, indicando que apesar da alta intensidade relativa de OH encontrada por infravermelho, pode não existir grande quantidade de espécies polares na superfície. Esse resultado é semelhante ao encontrado para a mistura usando acetato de metila.

Houve descolamento dos filmes produzidos com acetato de etila a 10% após um mês da deposição.

Tabela 3.27 Ângulos de contato para as diferentes concentrações de acetato de etila

Condição de deposição		Ângulo de contato (°)			
Potência (W)	Pressão (Torr)	0% acet. de etila	10% acet. de etila	50% acet. de etila	90% acet. de etila
100	1,0	75	73	68	78
100	1,25	77	76	69	72
150	1,0	77	72	nd	nd
150	1,25	76	74	73	nd
200	1,0	77	71	75	72
200	1,25	77	65	66	68

“nd” não depositado.

3.3.2.4 Conclusão parcial

Novamente, o sistema apresenta-se complexo e o comportamento assemelha-se ao obtido para misturas de acetato de metila e éter etílico. A exceção notável foi o aparecimento de OH em grande quantidade no filme e diminuição da adsorção da água.

3.4 Reprodutibilidade

A reprodutibilidade do processo é influenciada por vários fatores. A Tabela 3.28 lista as mais importantes fontes de erro, inerentes ou não ao processo, encontradas nesse trabalho.

Tabela 3.28 Possíveis fontes de erro na obtenção de filmes finos pela deposição por plasma

Fonte de erro	Inerente ao processo	Não inerente ao processo
Fluxo do reagente	X	
Reagente adquirido		X
Características físico-químicas do reagente		X
Procedimentos de limpeza da câmara de deposição		X
Baixa espessura do filme	X	
Dificuldade de análise	X	

Quanto às variáveis inerentes ao processo, tem-se:

- ♥ Fluxo dos reagentes é controlado pelo uso de um banho de água. A temperatura desse banho é ambiente e, apesar do laboratório encontrar-se climatizado, varia levemente entre as estações do ano mais fria e quente. Portanto, os testes de reprodutibilidade são sempre feitos no verão e inverno. Filmes obtidos nesse mesmo equipamento não variaram significativamente com este mesmo processo de deposição [^{3.iv}, ^{3.i}]. Do mesmo modo, não se encontrou variação significativa nas propriedades dos filmes formados. A mudança do fluxo de reagentes pode influir, entre outras coisas, na taxa de deposição.

- ♥ A baixa espessura do filme advém do pouco tempo de deposição, que não deve ultrapassar 5 minutos, pois, apesar do eletrodo ser mantido em temperatura ambiente, não há um sistema de refrigeração acoplado a este. Porém, mesmo a 200 W o aumento da temperatura não excede a 5°C nesse período. A baixa espessura pode inserir grandes erros na medida da espessura, o que pode influir no cálculo da taxa de deposição.
- ♥ Dificuldade de análise, via de regra advém da baixa espessura do filme. Assim, as intensidades relativas do espectro de infravermelho podem apresentar um grande erro relativo. Essas dificuldades podem ser parcialmente compensadas pela análise por XPS.

Quanto às variáveis não inerentes ao processo, tem-se:

- ♥ Reagente adquirido e suas características físico-químicas – os reagentes podem apresentar contaminações severas se não forem de grau PA (para análise), motivo pelo qual só se utilizou tais reagentes. Por outro lado, após a abertura do frasco, a contaminação pode ser inserida, principalmente para reagentes higroscópicos. É o caso do etanol, onde a adsorção de água pelo reagente impede a obtenção de plasma [3.v]. Muito embora o reagente seja imediatamente fechado após o uso, os acetatos podem adsorver água ao longo do tempo.
- ♥ Procedimentos de limpeza da câmara – o procedimento de limpeza inicia-se pelo polimento mecânico e posterior limpeza com o produto a ser usado na deposição. Aqui o sistema pode ser melhorado pela adição de uma corrida cega, ou seja, uma deposição com o reagente a ser utilizado, mas sem a presença do substrato, o que, em alguns casos, é conhecido como passivação da câmara.

Neste item serão apresentadas as medidas de reprodutibilidade. Nestas medidas não se utilizou a passivação da câmara e os reagentes foram usados ininterruptamente, o

que significa que muitos deles, apesar de vedados após o uso, tiveram possibilidade de serem expostos à atmosfera por vários meses.

Observou-se que a maior variação ocorreu na taxa de deposição e a Tabela 3.29 apresenta valores máximos e mínimos para estas medidas considerando variações entre duas estações do ano, inverno e verão. Espectros de infravermelho e ângulo de contato não mostraram variação significativa.

Tabela 3.29 Valores máximos e mínimos para medidas de reprodutibilidade em inverno e verão

Reagentes	Variação máxima e mínima encontrada na taxa de deposição	Observações
Éter etílico	1,0 a 5,0 vezes	Variação verão/inverno foi muito alta
Acetato de metila	1,2 a 4,0 vezes	Variação verão/inverno foi média
Acetato de etila	1,0 a 2,6 vezes	Não variou muito entre verão/inverno

3.5 Deposição sobre placas de acrílico

A deposição sobre acrílico foi efetuada para os três reagentes e nas mesmas condições que se testou a formação de ilhas. Escolheu-se estas condições por serem se promissoras para adsorção de compostos orgânicos polares. Em acrílico, o único teste que foi possível sem a utilização de novos equipamentos é a medida de ângulo de contato. A medida de espessura não é possível devido à rugosidade do substrato e análise por infravermelho exige equipamento de medida por reflexão.

A Tabela 3.30 mostra uma comparação entre os ângulos de contato de filmes depositados em substrato de silício e acrílico para as melhores condições de deposição encontradas para cada reagente e tipo de deposição. Para acrílico foram observados os mesmos comportamentos encontrados para silício, porém, como a superfície do acrílico é mais rugosa e o ângulo é consistentemente mais baixo para filmes obtidos em câmara fechada, neste modo de deposição o mecanismo de formação do filme é diferente do

encontrado para fluxo contínuo, como ocorre com silício, e deve favorecer a formação de espécies polares na superfície.

Tabela 3.30 Comparação entre os ângulos de contato de filmes depositados em substrato de silício e acrílico

Condição de deposição		Éter Etílico				Acetato de Metila				Acetato de Etila			
		Fluxo contínuo		Câmara fechada		Fluxo contínuo		Câmara fechada		Fluxo contínuo		Câmara fechada	
Pot. (W)	Pres. (Torr)	Si (°)	Acrílico (°)	Si (°)	Acrílico (°)	Si (°)	Acrílico (°)	Si (°)	Acrílico (°)	Si (°)	Acrílico (°)	Si (°)	Acrílico (°)
100	0,5	--	--	45	33		--	53	45	--	--	52	42
100	1,0	--	--	--	--	67	73	--	--	65	73	--	--
150	1,0	--	--	--	--	62	71	--	--	--	--	--	--
100	1,25	69	74	--	--	--	--	--	--	66	73	--	--
150	1,25	69	74	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

-- Não corresponde a condições ótimas de deposição.

3.6 Conclusões

Os resultados indicam que os filmes obtidos através de éter etílico e ésteres podem ser úteis na adsorção de compostos orgânicos polares, o que pode ser verificado utilizando-se microbalança de quartzo. A possibilidade de uso em sensores depende da conformidade de deposição e esta pode ser verificada pela deposição do filme em uma estrutura padrão.

O estudo em novos substratos também demonstrou que é possível trabalhar em outros tipos de superfícies, principalmente as superfícies orgânicas, no caso desse trabalho o acrílico, sendo possível o estudo para produção de novas estruturas pré-concentradoras.

3.7 REFERÊNCIAS

- ^{3.i} Nascimento, A. P., Produção de novos filmes para detecção de poluentes, Dissertação de mestrado, EPUSP, São Paulo (2002).
- ^{3.ii} Carvalho, R. A. M., Monografia, Produção de filme hidrofílico para proteção de superfície, Fatec-SP, 2002.
- ^{3.iii} R. D'Agostino, Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers; Academic Press, New York, 1990.
- ^{3.iv} Nogueira, S., Caracterização de filmes obtidos pela polimerização por plasma de hexametildissilazana, EPUSP (2000)
- ^{3.v} Jose, A., Fabricação de compósitos a partir da deposição por plasma de organo-silano e composto orgânico, FATEC (2001)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO: APLICAÇÃO DOS FILMES OBTIDOS

4.1 Introdução

Os filmes obtidos neste trabalho têm propriedades semelhantes às encontradas por Nascimento [4.i] pela deposição por plasma de 2-propanol. Assim, torna-se importante verificar se algumas aplicações são possíveis também para esses filmes, são elas:

- ♦ Filmes adsorventes: a característica de adsorver compostos orgânicos polares, que pode ser verificada pela medida de ângulo de contato com soluções aquosas de álcoois ou cetonas, é útil na fabricação de várias microestruturas, como pré-concentradores. Neste trabalho estruturas para testes de pré-concentração foram fabricadas usando acrílico e/ou filme a base de HMDS como substrato, portanto, medidas de ângulo de contato com soluções aquosas também foram realizadas e encontram-se no item 4.2.
- ♦ Microbalança de quartzo: cristais piezelétricos de quartzo podem ser usados como detectores em uma série de técnicas de análise [4.ii]. Como os cristais são sensíveis à variação de massa, a cobertura destes por um filme adsorvente pode aumentar a sensibilidade da medida pela diminuição do limite de detecção. Os testes realizados com cristais piezelétricos de quartzo são encontrados no item 4.3.
- ♦ Uso em sensores: sistemas de teste, como estruturas interdigitadas, são comuns para verificar o uso de um filme como elemento sensor. Não é objetivo desse trabalho verificar qual o comportamento do filme ao ser depositado em tais estruturas, porém, para ser possível o uso dessas estruturas torna-se necessário verificar como ocorre a deposição; isto é, necessita-se saber se ocorre deposição conformemente a uma estrutura metálica no formato das estruturas interdigitadas. O resultado obtido encontra-se no item 4.4

- ♦ Uso em microestruturas: microestruturas, como pré-concentradores, podem se beneficiar da mudança das características da superfície, pela deposição de um filme fino. As microestruturas podem ser avaliadas pela técnica de microbalança de quartzo, através de medidas indiretas de variação de massa, para verificação de adsorção e/ou dessorção. Neste trabalho desenvolveram-se estruturas não planares e em acrílico. Estas estruturas são formadas por microcanais e descritas no item 4.5.

Portanto, nessa dissertação estudos prévios para tais aplicações foram desenvolvidos e encontram-se a seguir.

4.2 Medidas de ângulo de contato com soluções aquosas

Os filmes avaliados e as condições de deposição encontram-se na Tabela 4.1. Utilizou-se como critério as melhores condições de deposição, como comentado no Capítulo 3, para todos os filmes e substratos estudados.

Tabela 4.1 Filmes avaliados e as condições de deposição

Reagente(s)		Substrato	Modo de deposição	Condições de deposição	
				Potência (W)	Pressão (Torr)
Éter etílico +	10% de O ₂	Si	Fluxo contínuo	100	1,25
	50% de O ₂			100	1,0
	90% de O ₂			150	1,25
Éter etílico	Si	Fluxo contínuo		100	1,5
				150	1,0
				200	1,25
		Câmara fechada		50	1,0
				100	0,6
				200	0,6
	Acrílico	Fluxo contínuo		100	1,25
				150	1,25
	HMDS	Câmara fechada		100	0,5
				100	0,5
		Fluxo contínuo		100	1,25
				150	1,25
Acetato de etila	Si	Fluxo contínuo		100	1,0
				150	1,0
		Câmara fechada		100	0,5
	Acrílico	Fluxo contínuo		100	1,0
				150	1,0
		Câmara fechada		100	0,5
	HMDS	Fluxo contínuo		100	1,0
				150	1,0
		Câmara fechada		100	0,5
				100	0,5
Acetato de Metila	Si	Fluxo contínuo		100	1,0
				150	1,0
		Câmara fechada		100	0,5
	Acrílico	Fluxo contínuo		100	1,0
				150	1,0
		Câmara fechada		100	0,5
	HMDS	Fluxo contínuo		100	1,0
				150	1,0
		Câmara fechada		100	0,5
				100	0,5

Os filmes a base de éter etílico, por apresentarem ângulos de contato baixo e boa taxa de deposição, foram medidos com soluções aquosas diluídas (até 1:100 vol.). A Tabela 4.2 resume os valores obtidos para as medidas de ângulo de contato utilizando uma gota de 4 µL de soluções aquosas de 2-propanol e acetona para filmes a base de éter

etílico. Os valores da medida do ângulo de contato com uma gota de 4 μL de água deionizada foram colocados apenas para comparação.

Os resultados demonstram que há maior variação para soluções aquosas de 2-propanol do que para acetona, provavelmente devido à presença de OH no filme. Esse fato é menos evidente na mistura éter etílico e oxigênio, onde também se encontra menor proporção de OH. Do mesmo modo, deposição em câmara fechada leva à maior proporção de OH no filme e maior afinidade por soluções aquosas de 2-propanol.

Tabela 4.2 Condições de deposição e valores obtidos para as medidas de ângulo de contato utilizando uma gota de 4 μL de soluções aquosas de 2-propanol e acetona

Reagente	Condição de deposição		Ângulo de contato ($^{\circ}$)						
	Potência (W)	Pressão (Torr)	H_2O	$\text{H}_2\text{O} : 2\text{-propanol}$			$\text{H}_2\text{O} : \text{acetona}$		
				1:1 (vol.)	1:10 (vol.)	1:100 (vol.)	1:1 (vol.)	1:10 (vol.)	1:100 (vol.)
<i>Éter etílico</i>	100	1,5	79	18	66	78	54	74	63
	150	1,0	76	19	65	79	50	74	72
	200	1,25	77	14	68	77	55	70	82
<i>Éter etílico + O_2</i>	100	1,25	85	33	67	74	53	77	76
	100	1,0	79	23	65	72	50	73	76
	150	1,25	82	20	66	72	50	71	75
<i>Éter etílico (câmara fechada)</i>	100	1,0	55	25	48	71	51	57	67
	100	0,6	75	22	67	77	50	65	82
	200	0,6	54	23	46	66	44	53	70

A Tabela 4.3 mostra o estudo feito com ângulos de contatos com 4 μL de soluções aquosas de acetona e 2-propanol, nas proporções 1:2, 1:10 e 1:50 vol. para todos os tipos de substratos depositados.

Observa-se que os menores ângulos foram obtidos na solução mais concentrada de 2-propanol para todos os filmes, o que é coerente com a existência de OH nos filmes. Os menores ângulos e uma queda mais acentuada com a concentração de 2-propanol ocorre nos filmes a base de éter etílico, com câmara fechada, depositado em substratos acrílicos, o que também é coerente com o observado para medidas utilizando gotas de água, portanto, novamente observa-se que espécies polares devem estar se formando na superfície.

Há também uma queda acentuada no valor do ângulo para no filme a base de acetato de etila depositado sobre filme a base de HMDS em solução aquosa concentrada de 2-propanol, obtido em câmara fechada. Novamente, o método de deposição favoreceu a formação de espécies polares na superfície.

Tabela 4.3 Média dos ângulos de contato em soluções aquosas, nos três tipos de substratos depositados

Reagentes	Regime de fluxo	Substrato	Média dos ângulos de contato (°)						
			H ₂ O	H ₂ O : Acetona (em vol.)			H ₂ O : 2-propano (em vol.)		
				1:2	1:10	1:50	1:2	1:10	1:50
Éter Etilíco	Fluxo contínuo	Si	68	59	68	72	37	62	72
		Acrílico	72	62	78	82	35	69	79
		HMDS	65	nd	nd	nd	35	66	75
	Câmara fechada	Si	47	52	62	66	37	63	66
		Acrílico	43	42	53	58	24	46	48
		HMDS	63	64	74	89	48	75	75
Acetato de Etila	Fluxo contínuo	Si	65	59	71	74	41	65	75
		Acrílico	45	59	74	74	38	66	77
		HMDS	72	73	75	91	44	71	86
	Câmara fechada	Si	49	51	61	66	37	59	66
		Acrílico	50	43	49	58	27	46	52
		HMDS	57	52	82	89	29	61	71
Acetato de Metila	Fluxo contínuo	Si	63	57	66	70	39	58	68
		Acrílico	71	72	76	80	47	70	75
		HMDS	70	63	73	77	45	68	76
	Câmara fechada	Si	57	61	69	72	42	61	67
		Acrílico	48	66	70	71	42	58	64
		HMDS	-	55	72	75	42	67	73

1) “nd” Não depositou

2) “-” Não foi possível medir

Portanto, estes filmes apresentam características de adsorção interessantes, especialmente para compostos orgânicos que apresentem OH na molécula.

4.3 Microbalança de quartzo

Optou-se por testar tanto o filme de éter etílico quanto os de ésteres, porém, sempre em câmara fechada devido à maior espessura do filme depositado, além de conseguir filmes mais hidrofílicos. As condições foram sempre 0,6 Torr e 100 W.

A Tabela 4.4 mostra espessura e ângulo de contato obtido com uma gota de 4 μL de água deionizada para filmes depositados sobre cristais piezelétricos de quartzo. Observa-se que os valores dos ângulos de contato foram medidos em uma lâmina de silício colocada próximo ao cristal piezelétrico durante a deposição. O ângulo de contato medido demonstra que as superfícies são hidrofílicas.

Tabela 4.4 Condições de deposição sobre cristais piezelétricos de quartzo

Reagente	Condições de deposição			Ângulo de contato (°)	Espessura (Å)
	Potência (W)	Pressão (Torr)	Tempo (min)		
Acetato de etila	100	0,6	5	58	2009
Acetato de Metila	100	0,6	5	52	564
Éter etílico	100	0,6	5	59	1355

A Figura 4.1 apresenta a variação de frequência em função da adição de compostos orgânicos polares na cela de medida para o cristal sem filme depositado. Todas as medidas foram feitas admitindo-se o contaminante por três minutos para facilitar a comparação dos resultados e as variações obtidas foram semelhantes e em torno de 4 Hz. O ruído e a variação na linha de base ficaram muito evidentes devido ao baixo sinal.

Figura 4.1 Variação de frequência em função da adição de compostos orgânicos polares na cela de medida para o cristal sem filme depositado

Os espectros de variação de frequência em função da admissão dos compostos orgânicos polares na cela de medida para os diferentes filmes depositados encontram-se nas Figuras 4.2 a 4.4.

Para comparar o comportamento da frequência de oscilação dos cristais com os filmes depositados, quando expostos em diferentes compostos, manteve-se fixo o tempo de injeção do vapor (3 min) e esperou-se sua total remoção do filme (até a frequência voltar ao valor inicial).

Figura 4.2 Variação da frequência do cristal de quartzo em função do tempo para o filme a base de éter etílico quando exposto em diferentes compostos

Figura 4.3 Variação da frequência do cristal de quartzo em função do tempo para o filme a base de acetato de metila quando exposto em diferentes compostos

Figura 4.4 Variação da frequência do cristal de quartzo em função do tempo para o filme a base de acetato de etila quando exposto em diferentes compostos

Foi observado que cristais com filmes proporcionam um aumento de sensibilidade em relação aos cristais sem filme. Para todos os casos nota-se que há rápida dessorção se a admissão de composto é impedida, portanto, nesse filme provavelmente ocorre apenas adsorção superficial.

Também é possível observar que o comportamento da adsorção, especialmente nos primeiros momentos, é diferente para o filme a base de acetato de etila quando comparado aos outros, este filme também apresenta alta intensidade relativa de OH,

portanto, esta espécie pode estar favorecendo uma maior penetração no filme. Assim, devido à facilidade de formação de pontes de hidrogênio apresentada por OH, mas não CO, é provável que filmes com alta intensidade relativa de OH favoreçam a permeação enquanto filmes com alta intensidade relativa de CO favorecem a adsorção.

A Tabela 4.5 apresenta a relação entre a variação de frequência em função da vazão admitida para cada composto. Observa-se uma maior afinidade para o composto de caráter mais polar (água), havendo uma variação significativa na relação $\Delta F/\text{vazão}$. Isto pode indicar facilidade de formação de ponte de hidrogênio, porém, como a molécula de água é muito pequena, podem estar ocorrendo outros fenômenos.

No filme a base de éter etílico encontra-se a maior relação $\Delta F/\text{vazão}$, ou seja, parece ter sensibilidade maior em relação aos filmes a base de ésteres. Contudo, é difícil concluir o que pode estar acontecendo, pois, como a adsorção é um fenômeno de superfície, faz-se necessário uma análise por espectroscopia de fotoelétrons por Raios-X (XPS).

De qualquer modo, a menor afinidade pela acetona quando comparada à 2-propanol está de acordo com o observado pelas medidas de ângulo de contato com as respectivas soluções aquosas, portanto, provavelmente estes filmes são úteis para adsorção em soluções líquidas.

Tabela 4.5 Relação de vazão e máximo adsorvido para os filme a base de éter etílico e acetato de metila ou etila

Composto	Massa molar (g/mol)	Vazão (g/min)	ΔF (Hz)			$\Delta F/\text{vazão}$ (Hz/g.min ⁻¹)		
			Éter etílico	Acetato de Etila	Acetato de Metila	Éter etílico	Acetato de Etila	Acetato de Metila
H₂O	18	$330,5 \cdot 10^{-6}$	25	15	12	$7,6 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^4$
2-propanol	58	$1,858 \cdot 10^{-3}$	27	22	13	$1,4 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$	$7,0 \cdot 10^3$
Acetona	59	$7,92 \cdot 10^{-3}$	29	25	15	$3,7 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$

Esses testes com microbalança de quartzo demonstraram a possibilidade dos filmes serem usados na fabricação de sensores, pois a rápida taxa de adsorção e dessorção indica que os contaminantes irão se manter preferencialmente na superfície do dispositivo.

4.4 Estruturas interdigitadas

Para as estruturas interdigitadas optou-se por utilizar filmes obtidos em câmara fechada pelos mesmos motivos citados para microbalança de quartzo. Também foram testadas as misturas de éter etílico e ésteres, pois estas apresentam menores ângulos de contato e altas taxas de deposição.

As Figuras 4.5 a 4.9 mostram fotografias obtidas por MEV da estrutura após a deposição dos filmes a base de éter etílico e ésteres além de misturas destes compostos. A deposição foi conforme à estrutura em todos os casos.

Figura 4.5 Fotografia por MEV da estrutura após a deposição do filme a base de éter etílico depositado em câmara fechada (100 W e 0,6 Torr)

Figura 4.6 Fotografia por MEV da estrutura após a deposição do filme a base de acetato de metila depositado em câmara fechada (100 W e 0,6 Torr)

Figura 4.7 Fotografia por MEV da estrutura após a deposição do filme a base de acetato de etila depositado em câmara fechada (100 W e 0,6 Torr)

Figura 4.8 Fotografia por MEV da estrutura após a deposição a partir da mistura de 50% éter etílico e acetato de metila (200 W e 1,0 Torr)

Figura 4.9 Fotografia por MEV da estrutura após a deposição a partir da mistura de 50% éter etílico e acetato de etila (100 W e 1,25 Torr)

4.5 Estruturas Helicoidais

Testou-se, também por microbalança de quartzo, microcanais fabricados em substrato de acrílico e fechados utilizando um tubo também confeccionado em acrílico, como será descrito a seguir. Os microcanais e o tubo usado para fechamento receberam filmes a base de éter etílico ou ésteres, depositados em câmara fechada.

Também foi utilizado o filme a base de HMDS nos microcanais, para comparação da pré-concentração nas estruturas e filme idêntico também foi usado como cobertura no cristal piezelétrico de quartzo usado como detector. A vantagem deste filme é já estar caracterizado [4.iii, 4.iv], sendo adsorvente para compostos orgânicos polares ou apolares. A seguir descrevem-se as condições de deposição e de fabricação das estruturas.

4.5.1 Condições de deposição e de fabricação das estruturas

Os filmes a base de éter etílico e ésteres foram depositados nas condições ótimas, como apresentado no Capítulo 3, e a Tabela 4.6 apresenta tais condições e a espessura, medida em lâmina de silício usada conjuntamente na deposição sobre acrílico.

As deposições foram todas na condição de câmara fechada, mais uma vez, devido às maiores taxas de deposição e aos menores ângulos de contato mais baixo, que indicam caráter mais hidrofílico, mesmo para acrílico, como já mencionado anteriormente. Todas as deposições foram feitas em 0,5 Torr e 100 W durante cinco minutos para cada deposição.

As condições de deposição do filme a base de HMDS em substrato de silício foram de 0,5 Torr, 50 W durante 5,0 minutos, em fluxo contínuo, isso porque, para esse reagente nesse regime de fluxo tem-se altas taxas de deposições.

Um novo arranjo do sistema de microbalança de quartzo foi necessário para adicionar a estrutura acrílica a ser caracterizada e a Figura A1, do anexo A, mostra este novo arranjo.

Tabela 4.6 Condições de deposição para os filmes utilizados nos microcanais e a espessura

Reagente	Condições de deposição		Espessura (Å)
	Potência (W)	Pressão (Torr)	
<i>Éter Etílico</i>	100	0,5	3300
Acetato de Etila	100	0,5	1540
Acetato de Metila	100	0,5	2000
HMDS (para comparação)	50	0,5	12300

Dois tamanhos de comprimento de canal foram usados, como será descrito posteriormente. Estes dois tamanhos distintos permitem avaliar como varia a adsorção em função do comprimento, ou mesmo se há efeitos secundários adicionados. Estes dois tamanhos são de dimensões semelhantes ao de outro microcanal utilizado, agora produzido em silício e em estrutura planar, por Souza [^{4.v}], o que favorece a comparação.

Para verificar a possibilidade de perturbação do plasma, uma vez que a deposição é feita com as estruturas colocadas perpendicularmente (no comprimento) ao eletrodo, ou seja, a maior dimensão penetra a coluna de plasma, deposições foram efetuadas em placas de acrílico e lâminas de silício de mesma dimensão. Para acrílico, não se observou, visualmente, qualquer variação no plasma e a medida de ângulo de contato demonstrou que houve deposição em toda a área exposta ao plasma. As lâminas de silício mostraram espessuras e espectros de infravermelho semelhantes aos obtidos anteriormente.

As etapas de fabricação da estrutura são descritas a seguir. O acrílico foi utilizado para formar estruturas não planares e em dois formatos: o primeiro é rosqueado com diâmetro externo da rosca de aproximadamente 5 mm e o segundo é um tubo com diâmetro interno de 5 mm e diâmetro externo de 10 mm. Estes formatos apresentam dois tamanhos distintos: 10 mm ou 20 mm de comprimento.

Estas estruturas foram usinadas¹ em máquinas operatrizes comuns (nesse trabalho usou-se torno universal) e o produto final pode ser visto na Figura 4.10.

¹ No Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Figura 4.10 Estruturas acrílicas utilizadas em deposições no reator de PECVD com fonte de alimentação de 40 KHz.

Essas peças foram projetadas em CAD e manufaturadas segundo as etapas descritas a seguir:

1) Usina-se um tubo de acrílico com dois furos laterais ($\phi 0,7$ mm e rebaixo de $\phi 1,0$ mm), como visto na Figura 4.11;

Figura 4.11 Corte em detalhe do tubo com furos laterais de $\phi 0,7$ mm e rebaixo de $\phi 1,0$ mm

2) Pino rosqueado: os detalhes da usinagem para a confecção dos microcanais encontram-se na Figura 4.12A e 4.12B;

2) Corte com auxílio de serra diamantada de tubo em aço inoxidável 304 L de diâmetro externo de 1,2 mm por 0,2 mm de espessura.

3)

Figura 4.12 A) Barra rosqueada e B) detalhe de construção dos microcanais

4) Para a perfeita vedação entre a junção aço/acrílico é necessário banhar o tubo de aço inoxidável em clorofórmio e inseri-lo sob pressão na lateral do tubo de acrílico.

5) A junção das partes esquematizadas nas Figuras 4.11 e 4.12, foi feita com cola do tipo siliconada (para vedação de peças acrílicas).

A Figura 4.13 mostra um esquema tridimensional da estrutura.

Figura 4.13 Esquema tridimensional da estrutura e junção entre barra rosçada, tubo de acrílico e tubos de aço inoxidável

Nessas estruturas, foram depositados filmes a base de éter etílico, acetato de etila, acetato de metila e HMDS e uma das estruturas foi selada sem nenhum filme depositado. Tanto a estrutura com filme a base de HMDS como a sem filme depositado foram usadas como referência nas medidas de adsorção e de dessorção de compostos orgânicos.

Para verificar a reprodutibilidade das estruturas foram feitas duas deposições nas mesmas condições para todos os reagentes e comprimentos de canal.

4.5.1.1 Avaliação dimensional das estruturas

Foram avaliadas duas estruturas de diferentes alturas (10 mm e 20 mm). Como o canal tem dimensões micrométricas fica muito difícil obter as medidas sem o uso do microscópio eletrônico de varredura (MEV), o que iria destruir as amostras, portanto

essas foram estimadas por microscopia óptica e os valores obtidos encontram-se na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Dimensões das estruturas

Propriedades	Estruturas	
	10 mm	20 mm
Comprimento do microcanal (m)	0,37	0,74
Raio da secção (μm)	50	50
Área da secção (m^2)	$3,9 \cdot 10^{-9}$	$3,9 \cdot 10^{-9}$
Superfície lateral (m^2)	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Volume (μL)	1,4	2,9

4.5.2 Testes de adsorção e/ou dessorção em microestruturas acrílicas

Para os testes das estruturas acrílicas utilizou-se microbalança de quartzo e medidas por espectrometria de massas. Para essas medidas os reagentes escolhidos foram 2-propanol e n-hexano, porque são polar e apolar respectivamente, além de permitir uma boa vazão.

Para os testes por microbalança de quartzo fez-se necessário um novo arranjo do sistema, apresentado na Figura A1 do Anexo A, onde também se encontram os procedimentos. Foram realizadas medidas de vazão do sistema para 2-propanol e n-hexano, obtendo-se 1,858 mg/min e 7,92 mg/min, respectivamente.

Para espectrometria de massas usou-se um arranjo similar ao da microbalança de quartzo e já testado por Souza [^{4.v}], para averiguar como ocorre a passagem de uma pequena quantidade de vapor (n-hexano ou 2-propanol) na estrutura. Assim, enquanto a admissão no teste por microbalança de quartzo é contínua aqui ocorre em um único pulso.

4.5.2.1 Testes de adsorção e/ou dessorção em microbalança de quartzo

As medidas foram obtidas de acordo com o procedimento descrito no Anexo A. Os espectros obtidos apresentam a forma genérica encontrada na Figura 4.14. As letras encontradas na figura correspondem a situações distintas, assim:

Figura 4.14 Espectro típico para caracterização das estruturas acrílicas das medidas feitas em microbalança de quartzo

- ◆ Intervalo AB: corresponde a adsorção de contaminantes;
- ◆ Intervalo de BC: corresponde a dessorção dos contaminantes adsorvidos no intervalo anterior;
- ◆ Intervalo CD: corresponde a adsorção de contaminantes de modo similar ao intervalo AB. Corresponde à verificação de reprodutibilidade do sistema. A grande diferença entre os intervalos AB e CD é que no segundo intervalo o filme já foi exposto ao contaminante, portanto, provavelmente, sua superfície já adsorveu o produto;
- ◆ Intervalo DE: corresponde a dessorção dos contaminantes adsorvidos no intervalo anterior e permite verificar a reprodutibilidade do sistema;

- ♦ Intervalo EG: corresponde à remoção do que ficou retido na estrutura após a limpeza total do sistema. A grande diferença em relação aos outros intervalos de dessorção é que o volume de contaminante presente no conjunto é menor. Observe-se que no intervalo EF a remoção é rápida e provavelmente é devida ao que se encontra no canal e/ou volumes mortos do sistema, enquanto no intervalo FG a dessorção do que estava presente no filme predomina.

4.5.2.1.1 Adsorção e dessorção de n-hexano

A adsorção de n-hexano carregado por N_2 foi testado para todas as estruturas produzidas. Espectro típico obtido para as estruturas com filme a base de acetato de etila é mostrado na Figura 4.15.

Figura 4.15 Espectro típico obtido para as estruturas, com filme depositado a base de acetato de etila, testadas com hexano carregado por N_2

A Tabela 4.8 mostra os valores mais importantes obtidos para cada um dos intervalos descritos anteriormente. Para avaliar a importância do volume morto do sistema, a estrutura foi substituída por uma conexão formada por um capilar de 1/16" de diâmetro e 5 mm de comprimento. A estrutura sem qualquer cobertura foi utilizada para avaliar o possível comportamento se o filme não depositasse sobre os canais e a de HMDS para comparação entre filmes, como mencionado anteriormente.

Observou-se que as diferenças de frequência na ordem de 10 Hz são comuns, ou seja, estão dentro do erro da medida. Do mesmo modo observou-se que volumes mortos não são relevantes na estrutura.

Tabela 4.8 Valores mais importantes obtidos para cada um dos intervalos descritos na Figura 4.14, testadas com hexano carregado por N₂

Estrutura	Tamanho (mm)	Intervalo			% variação entre AB e CD
		AB	CD	EF	
<i>Capilar</i>	--	271,63	250,26	145,35	8,54
<i>Sem filme</i>	10	*	*	*	
	20	254,42	245,88	157,58	3,47
<i>Com filme a base de HMDS</i>	10	251,39	243,02	193,60	3,44
	20	265,91	264,17	170,54	0,66
<i>Com filme a base de éter etílico</i>	10	266,86	259,02	168,41	3,03
	20	263,44	266,08	227,54	0,99
<i>Com filme a base de acetato de etila</i>	10	236,52	248,35	55,45	4,77
	20	269,33	250,65	154,89	7,45
<i>Com filme a base de acetato de metila</i>	10	251,04	261,88	161,74	4,14
	20	236,52	226,98	148,56	4,20

Obs: 1) Intervalo AB: corresponde a adsorção de contaminantes; BC: corresponde a dessorção dos contaminantes adsorvidos no intervalo anterior; CD: corresponde a adsorção de contaminantes de modo similar ao intervalo AB; EF a remoção é rápida e provavelmente é devida ao que se encontra no canal.

2) “*” não foi possível fazer medida nessa estrutura.

Pela Tabela 4.8 observa-se que:

♦ Para os intervalos AB e CD:

- ✗ Tanto para o filme a base de HMDS quanto éter etílico e acetato de etila pode estar ocorrendo dessorção quando se adiciona hexano (intervalos AB e CD), considerando que tais filmes apresentam os maiores ângulos de contato com água, é possível que ocorra alguma adsorção de n-hexano e dessorção de produtos neles adsorvidos;

- ✂ O acetato de metila deve ter favorecido a adsorção, muito embora não fique evidente o mecanismo;
- ◆ Para os intervalo EF:
 - ✂ O filme que apresenta maior retenção é a base de éter etílico, o que é coerente com os ângulos de contato obtidos;
 - ✂ O filme a base de HMDS também apresenta retenção, como esperado.

4.5.2.1.2 Adsorção e dessorção de 2-propanol

Espectro típico obtido para as estruturas testadas com 2-propanol é mostrado na Figura 4.16. A Tabela 4.9 mostra os valores mais importantes obtidos.

Figura 4.16 Espectro típico obtido para as estruturas, com filme depositado de acetato de etila, testadas com 2-propanol carregado por N_2

Tabela 4.9 Valores mais importantes obtidos para cada um dos intervalos descritos na Figura 4.14, testadas com 2-propanol carregado por N₂

Estrutura	Tamanho (mm)	Intervalo			% variação entre AB e CD
		AB	CD	EF	
<i>Capilar</i>	--	334,19	335,31	335,31	0,34
<i>Sem filme</i>	10	339,34	339,52	339,52	0,05
	20	343,72	345,63	345,63	0,55
<i>Com filme a base de HMDS</i>	10	354,78	368,13	368,13	3,63
	20	372,72	375,93	375,93	0,85
<i>Com filme a base de éter etílico</i>	10	343,16	348,88	348,88	1,64
	20	385,12	386,25	386,25	0,29
<i>Com filme a base de acetato de etila</i>	10	318,54	335,92	335,92	5,18
	20	322,52	349,27	349,27	7,66
<i>Com filme a base de acetato de metila</i>	10	343,16	338,56	338,56	1,36
	20	356,68	345,60	345,60	3,21

Obs: Intervalo AB: corresponde a adsorção de contaminantes; BC: corresponde a dessorção dos contaminantes adsorvidos no intervalo anterior; CD: corresponde a adsorção de contaminantes de modo similar ao intervalo AB; EF a remoção é rápida e provavelmente é devida ao que se encontra no canal.

- ♦ Para os intervalos AB e CD têm-se:
 - ✗ Novamente, tanto para o filme a base de HMDS quanto éter etílico pode estar ocorrendo dessorção quando se adiciona o contaminante (intervalos AB e CD). Como a medida ocorreu após a adição de n-hexano, esta corrobora as observações anteriores;
 - ✗ O acetato de metila deve ter favorecido a adsorção, o que é coerente com os menores ângulos de contato.
- ♦ Para os intervalo EF:
 - ✗ O filme que apresenta maior retenção é a base de acetato de etila, o que é coerente com os ângulos de contato obtidos;
 - ✗ O filme a base de HMDS também apresenta retenção, apesar de pequena, como esperado.

Como as quedas observadas para todos os filmes apresentam rápida variação no tempo, não está ocorrendo permeação, como esperado, e a adsorção no filme é pequena, mas difícil de estimar devido ao volume morto existente no sistema. Note-se que este volume morto não é na estrutura.

4.5.2.2 Medidas de espectrometria de massas

Como a possibilidade de ocorrer adsorção nestes microcanais foi evidenciada por microbalança de quartzo, utilizou-se a espectrometria de massas. Para as medidas adicionou-se $2,7 \cdot 10^{-3}$ g de n-hexano e $6,4 \cdot 10^{-4}$ g de 2-propanol, na forma de vapor. Novamente utilizou-se um capilar para verificar o comportamento do sistema sem estrutura e o tamanho destas foi sempre de 20 mm devido ao pequeno volume de amostra injetado, o que favoreceria a retenção. Os principais resultados são apresentados nas tabelas 4.10 e 4.11.

Tabela 4.10 Tempo de retenção medido por espectrometria de massas para cada um dos contaminantes

<i>estrutura</i>	<i>Tempo de retenção do contaminante (s)</i>	
	<i>n-hexano</i>	<i>2-propanol</i>
<i>Capilar</i>	<i>107</i>	<i>108</i>
<i>Sem filme</i>	<i>--</i>	<i>103</i>
<i>Com filme a base de HMDS</i>	<i>106</i>	<i>--</i>
<i>Com filme a base de éter etílico</i>	<i>119</i>	<i>120</i>
<i>Com filme a base de acetato de etila</i>	<i>--</i>	<i>110</i>
<i>Com filme a base de acetato de metila</i>	<i>--</i>	<i>95</i>

Obs.: 1) tempo de retenção neste trabalho, por analogia com cromatografia gasosa, é entendido como o intervalo de tempo entre a inserção do contaminante e a máxima intensidade deste contaminante, detectada por espectrometria de massas

2) “—” significa dificuldades para estabelecer o máximo da curva

A única variação significativa observada no tempo de retenção, como visto na Tabela 4.10, corresponde à estrutura com filme a base de éter etílico, onde ocorre um pequeno atraso na saída dos contaminantes, contudo, é difícil estabelecer o motivo.

Tabela 4.11 Variação da intensidade observada por espectrometria de massas para os contaminantes inseridos nas estruturas

Estrutura	Relação das intensidades do íon de m/z 43 e do íon de m/z 14 para os contaminantes	
	n-hexano	2-propanol
<i>Capilar</i>	$1,7 \cdot 10^{-2}$	--
<i>Sem filme</i>	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$
<i>Com filme a base de HMDS</i>	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
<i>Com filme a base de éter etílico</i>	$2,1 \cdot 10^{-2}$	--
<i>Com filme a base de acetato de etila</i>	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
<i>Com filme a base de acetato de metila</i>	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$

Obs.: 1) íon de m/z 43 corresponde à espécie $C_3H_7^+$ para n-hexano e $C_2H_5O^+$ para 2-propanol
 2) íon de m/z 14 corresponde a N^+
 3) “—” significa que ocorreram dificuldades na medida, por esta encontrar-se no limite de detecção.

Para a tabela 4.11, que indica a variação da intensidade observada por espectrometria de massas para os contaminantes inseridos nas estruturas, utilizou-se a normalização das medidas pelo nitrogênio existente no sistema porque, como o método de admissão escolhido baseia-se na pressão de vapor do contaminante e, portanto, insere ao mesmo tempo tanto o contaminante como quantidade expressiva de ar atmosférico, o valor do nitrogênio aumentará significativamente em um curto intervalo de tempo e pode funcionar como *traçador (tracer)*, já que não haverá adsorção significativa deste. Observou-se que:

- ♦ O aumento observado para estrutura com filme a base de acetato de metila pode dever-se à remoção do contaminante utilizado anteriormente, no presente caso 2-propanol.
- ♦ A não variação nas medidas na estrutura com filme a base de HMDS pode dever-se à baixa seletividade deste quanto à adsorção, ou seja, a superfície encontra-se sempre saturada.
- ♦ A aparente retenção para a estrutura sem filme depositado deve-se, provavelmente, à reação do contaminante com a superfície.

- ♦ Parece ter ocorrido retenção para estruturas com filme a base de acetato de etila e de metila, onde o acetato de etila mostrou retenção nos dois contaminantes, contudo, a explicação para os fenômenos observados exige um maior conhecimento da superfície.

4.6 Conclusão

Os resultados conseguidos para os filmes obtidos pela deposição por plasma de éter etílico e ésteres mostram possíveis aplicações. Os filmes são promissores para uso na área de fabricação de sensores, pois são conformes ao substrato e adsorventes e estes filmes depositam em acrílico, portanto, há uma possibilidade de fabricação de estruturas em substrato orgânico.

Os testes efetuados em microcanais utilizando-se n-hexano ou 2-propanol carregados por N₂ demonstraram que a fabricação de microcanais por ferramentas convencionais, como aqui efetuado, apresenta uma série de vantagens. A construção gasta cerca de 1,5 homens/hora e utiliza material barato (R\$ 50,00/m²), a selagem não exige nenhuma condição especial e a deposição não mostrou dificuldades. A maior limitação, provavelmente, deve ocorrer no comprimento da estrutura, pois a deposição em peças grandes pode perturbar o plasma. Uma solução pode ser o uso de sistemas tubulares de deposição, contudo, testes anteriores [^{4.vi}] demonstram que filmes a base de éter etílico não podem ser obtidos numa configuração tubular com fonte de 13,56 MHz.

4.7 Referências

^{4.i} Nascimento, A. P., Produção de novos filmes para detecção de poluentes, Dissertação de mestrado, EPUSP, São Paulo (2002).

^{4.ii} Jesus, D.P., “Cristais piezelétricos de quartzo com eletrodos separados e superfície modificada como sensores em fase líquida”, Dissertação de mestrado, IQUSP, São Paulo, 1999.

^{4.iii} Nogueira, S., Polimerização por plasma de Hexametildissilazana, Dissertação de mestrado, EPUSP, 2000.

^{4.iv} Silva, M. L. P., Tan, I. H., Galeazzo, E., “Use of plasma polymerized highly hydrophobic hexamethyldissilazane (HMDS) films for sensor development”, *Sensors & Actuators*, B91 362-369 (2003)

^{4.v} Souza, S. G., “Estudo da viabilidade técnica da utilização de microcanais para concentração de produtos químicos”, Tese, EPUSP (2003)

^{4.v} Nascimento Filho, A.P., Hamanaka, C., Jesus, D. P., Silva, M.L.P., Demarquette, N.R., “Influence of rf frequency on production of adsorbent organic films by PECVD”, 8th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (2003) 380-388.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Esse trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de filmes finos adsorventes que pudessem ser usados no desenvolvimento de sensores e/ou pré-concentradores. Assim, o objetivo específico foi o estudo da deposição por plasma de éteres e/ou ésteres de cadeia carbônica curta, sua caracterização e avaliação de possíveis aplicações. As principais características almejadas para os filmes foram adsorção e/ou permeação de compostos orgânicos polares, conformidade de deposição ao substrato, além de aderência a silício, estruturas sensoras e substratos orgânicos.

Neste desenvolvimento obtiveram-se três filmes distintos com as características desejadas. Filmes a base de éter etílico, acetato de metila e acetato de etila mostraram-se adsorventes para compostos orgânicos polares e com boa aderência sobre silício, estrutura padrão em alumínio e acrílico. Estes filmes também mostraram deposição conforme na estrutura padrão em alumínio.

Uma limitação no uso dos filmes produzidos parece estar relacionada à polaridade do substrato, uma vez que a deposição em dupla camada sobre filme a base de HMDS não mostrou a formação de ilhas, levando a um filme contínuo, mas que rapidamente apresenta estresse.

Apesar do rápido estresse que ocorreu pela deposição sobre filme a base de HMDS, as ligações dos filmes obtidos com os substratos avaliados são fortes, uma vez que não se observou descolamento – ou mesmo envelhecimento - em todos os casos.

A deposição destes filmes sobre microcanais produzidos em acrílico mostrou a possibilidade de fabricação de estruturas pré-concentradoras. Estes microcanais foram obtidos sem o uso de alta tecnologia, a baixo custo e pouco uso de outros recursos, materiais e/ou humanos.

Portanto, filmes a base de éter etílico, acetato de metila e acetato de etila são promissores para o desenvolvimento de sensores e pré-concentradores e merecem ser melhor estudados. Possíveis trabalhos futuros são:

- ❖ Avaliar os filmes utilizando técnicas de superfície, tais como espectroscopia de fotoelétrons por Raio-X. A avaliação da superfície permitirá compreender

melhor os mecanismos de adsorção bem como o método de deposição em câmara fechada.

- ❖ Analisar o comportamento dos filmes pela variação das condições de armazenamento, tais como a incidência de radiação ultravioleta. Um estudo destas variações permitirá definir o tempo de vida dos filmes e compreender mecanismos de adsorção.
- ❖ A adsorção destes filmes foi avaliada apenas para meio gasoso, portanto, torna-se importante a avaliação em meio líquido. Uma avaliação prévia pode ser feita utilizando-se microbalança de quartzo, porém, para melhor compreensão do comportamento destes filmes na pré-concentração, é aconselhável o uso das estruturas desenvolvidas nesse trabalho para estudo de pré-concentração.
- ❖ As estruturas para estudo de pré-concentração aqui desenvolvidas também merecem maior atenção, procurando-se otimizar sua produção e utilização, tanto em meio líquido quanto gasoso.

Até o momento este trabalho gerou as seguintes **publicações**: 5 resumos, 1 artigo em congresso nacional, 1 artigo em congresso internacional, 1 “extend abstract” em congresso internacional fora do país, 1 boletim técnico e 1 “full paper” submetido a revista de grande impacto, como segue:

- “Production of Adsorbent Films and Deposition on Low Cost Micromachined Non-Planar Microchannels for Preconcentration of Organic Compound in Air”, a ser submetido à Sensors&Actuators, 2004.
- “Production of Adsorbent Films and Deposition on Low Cost Micromachined Non-Planar Microchannels for Preconcentration of Organic Compound in Air”, IMCS, Fukuoka, Japão, 2004.
- “Fabricação de microestruturas para testes de adsorção”, XXV CBrAVIC, Rio de Janeiro, 2004.
- “Obtenção de filmes finos orgânicos sobre substratos poliméricos”, XXV CBrAVIC, Rio de Janeiro, 2004.

- “Polimerização por plasma de éter e ésteres orgânicos: caracterização e possíveis usos em microeletrônica”, Boletim técnico, EPUSP, 2004
- “Plasma polymerized ethyl ether for obtaining thin films for sensor development”, SBMICRO, São Paulo, 2003.
- “Mecanismos de polimerização por plasma para éter etílico: obtenção de filmes orgânicos polares”, 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2003.
- “Filmes finos obtidos pela polimerização por plasma de éter etílico: mecanismos de deposição”, XXIV CBrAVIC, Bauru, 2003.
- “Adição de reagentes à polimerização por plasma de éter etílico: variações nas propriedades dos filmes formados”, XXIV CBrAVIC, Bauru, 2003.
- “Filmes finos obtidos pela polimerização por plasma de ésteres: vantagens do uso de acetato de metila”, XXIV CBrAVIC, Bauru, 2003.

Os bons resultados encontrados, além das parcerias formadas ao longo desse trabalho, permitem supor que a linha de pesquisa possa continuar, com outros alunos de graduação e pós-graduação envolvidos nesta.

Anexo A

A caracterização em microbalança de quartzo de cada estrutura foi feita seguindo o roteiro descrito abaixo. Esse deve ser acompanhado através do esquema representado na Figura A1 e o espectro típico obtido em cada medida pode ser visto na Figura A2.

Figura A1 – Esquema do arranjo experimental para medidas de adsorção/dessorção feitas em microbalança de quartzo

Figura A2 Espectro típico para caracterização das estruturas acrílicas das medidas feitas em microbalança de quartzo.

O primeiro passo, etapa 01, é para limpeza da estrutura e este é feito abrindo as válvulas A, B, D e E, e deixando passar N₂ por aproximadamente três minutos até estabilizar o sistema; O segundo passo feito é a de admitir reagentes, contidos no borbulhador, fechando a válvula B e abrindo as válvulas F e G, durante cinco minutos; O terceiro é feito para verificar a reprodutibilidade da medida, essa etapa é feita após a medida estabilizar-se novamente, logo após são fechadas as válvulas F e G e aberta a B;

Uma segunda etapa a ser realizada é a de caracterização das estruturas, e é feita seguindo os procedimentos descritos abaixo:

- 1) Limpeza - Abrir as válvulas A, B, D e E (± 3 min);
- 2) Passagem de reagente - Fechar B e abrir F e G (5 min);
- 3) Saturação - Fechar E, D, F e G;
- 4) Limpeza da linha pós-estrutura - Abrir B e C (5 min);
- 5) Dessorção - Fechar C e abrir D e E, até estabilizar novamente.

Nas etapas 03 e 04, satura-se a estrutura para limpeza da linha pós-estrutura, ou seja, linha contida entre as válvulas C e E e a cela de detecção, com a finalidade de reduzir o volume morto mantido nessa região.